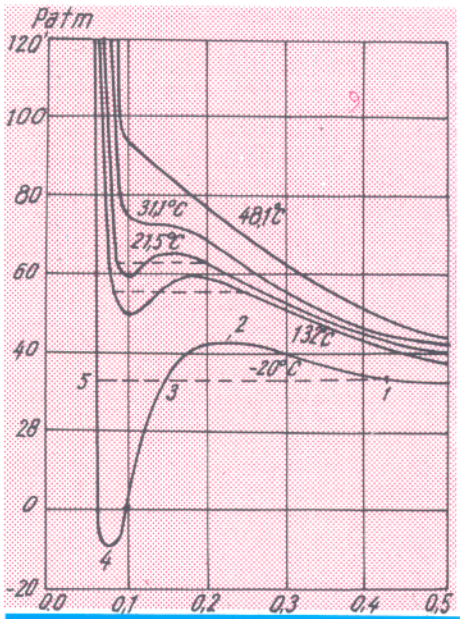
TRẦN VĂN NHÂN (chủ biên) - NGUYỄN THẠC SỬU
NGUYỄN VĂN TUẾ

HÓA LÍ

TẬP I

(Dùng cho sinh viên Hóa các trường đại học Tổng hợp và Sư phạm)

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí



TRẦN VĂN NHÂN (chủ biên) - NGUYỄN THẠC SỬU
NGUYỄN VĂN TUẾ

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

HÓA LÍ

TẬP I

NHIỆT ĐỘNG HỌC

Dùng cho sinh viên ngành Hóa các trường Đại học Tổng hợp và Sư phạm

(Tái bản lần thứ sáu)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

Chịu trách nhiệm xuất bản :

Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập VŨ DƯƠNG THỤY

Biên tập :

NGUYỄN VĂN THOẠI

Biên tập tái bản :

NGUYỄN BÍCH LAN

Sửa bài :

PHƯƠNG LIÊN

Vẽ bìa :

ĐOÀN HỒNG

Chế bản :

PHÒNG CHẾ BẢN (NXB GIÁO DỤC)

541
——— 1494/1-05
GD - 05

Mã số: 7K139T5-DAI

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

MỤC LỤC

	Trang
Lời nói đầu	5
Các bảng số	6
Các kí hiệu	7
Chữ cái Hi Lạp	8

Phần mở đầu
GIỚI THIỆU MÔN HÓA LÍ

1. Vị trí của hóa lí trong hóa học	9
2. Các bộ phận trong hóa lí	10
3. Sơ lược về lịch sử phát triển hóa lí	11
4. Hệ thống quốc tế SI.	12

Nhiệt động học
LÍ THUYẾT CƠ SỞ VÀ ỨNG DỤNG

Chương I – **Mở đầu**

§1. Đối tượng của nhiệt động học.	14
§2. Bản chất của phương pháp nhiệt động.	16
§3. Một số khái niệm và định nghĩa cơ bản trong nhiệt động học.	17

Chương II – **Nguyên lí không và nguyên lí I của nhiệt động học**

§4. Nguyên lí không.	23
§5. Nguyên lí I của nhiệt động học.	24
§6. Ứng dụng của nguyên lí I.	28
§7. Áp dụng nguyên lí I vào các quá trình hóa học – nhiệt hóa học.	41

Chương III – **Nguyên lí II của nhiệt động học**

§8. Mở đầu	54
§9. Các quá trình tự diễn biến và không tự diễn biến.	55
§10. Nguyên lí II của nhiệt động học.	55
§11. Các quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch.	57
§12. Động cơ nhiệt – Chu trình Carnot.	59
§13. Biểu thức định lượng của nguyên lí II	62
§14. Entropi	64
§15. Ý nghĩa vật lí của entropi	67
§16. Cách tính biến thiên entropi trong một số quá trình cân bằng.	69
§17. Bản chất thống kê và giới hạn áp dụng của nguyên lí II.	73

Chương IV – **Các thế nhiệt động và các hàm đặc trưng**

§18. Các phương pháp nhiệt động 78
§19. Các hàm đặc trưng 81
§20. Hóa thế. 89
§21. Điều kiện cân bằng nhiệt động. 94

Chương V – **Một số ứng dụng của thế đẳng áp**

§22. Cân bằng pha. 99
§23. Các đặc trưng nhiệt động của phản ứng hóa học. 109
§24. Các đặc trưng nhiệt động của khí thực 120

Chương VI – **Cân bằng hóa học**

§25. Điều kiện cân bằng hóa học. Định luật tác dụng khối lượng. 136
§26. Quan hệ giữa biến thiên thế đẳng áp và hằng số cân bằng. Phương trình đẳng nhiệt của phản ứng hóa học. 150
§27. Sự phụ thuộc của hằng số cân bằng vào nhiệt độ. Phương trình đẳng áp và đẳng tích của phản ứng hóa học. 153
§28. Sự phụ thuộc của hằng số cân bằng vào áp suất. 157
§29. Các phương pháp xác định hằng số cân bằng 158

Chương VII – **Nguyên lí III của nhiệt động học**

§30. Đặt vấn đề 164
§31. Định lí nhiệt của Nernst 165
§32. Một số hệ quả của định đề Nernst 166
§33. Ứng dụng của nguyên lí III. 168

LỜI NÓI ĐẦU

Cuốn sách này là tập I của bộ giáo trình Hóa lí do một số cán bộ giảng dạy của bộ môn Hóa lí khoa Hóa Trường đại học Tổng hợp Hà Nội biên soạn.

Tập I và II của giáo trình gồm 11 chương về nhiệt động học và các ứng dụng của nó. Các chương I – III, VI và VII do Nguyễn Thạc Sửu viết, các chương IV, V và VIII – XI do Trần Văn Nhân viết.

Các phần khác của Hóa lí như Cấu tạo chất, Hóa học chất keo, Hóa lí cao phân tử thường được trình bày trong các giáo trình riêng nên không đưa vào giáo trình này.

Các chương I – IV và VII đề cập đến các cơ sở lí luận của nhiệt động học, các chương V, VI, VIII và IX đề cập đến các vấn đề ứng dụng, chủ yếu trong việc khảo sát cân bằng pha, cân bằng phản ứng và lí thuyết dung dịch. Chương X giành cho nhiệt động học thống kê bao gồm thuyết động học chất khí. Trong số các ứng dụng của nhiệt động học thống kê có đưa thêm lí thuyết chất rắn nhằm phục vụ cho lí thuyết xúc tác trình bày sau. Chương cuối cùng đề cập đến các hiện tượng bề mặt và sự hấp phụ. Đây là một lĩnh vực quan trọng của Hóa lí. Hiện tượng hấp phụ ở đây được khảo sát chủ yếu về mặt cân bằng, do đó chương này cũng được xem như một phần ứng dụng của nhiệt động học. Đồng thời các kiến thức về hấp phụ là cần thiết trong việc khảo sát các quá trình điện cực và xúc tác dị thể.

Đối tượng phục vụ chủ yếu của cuốn sách này là sinh viên chuyên hóa, tuy nhiên nó có thể giúp ích cho một số đối tượng khác quan tâm đến Hóa lí.

Trong tình hình chưa có sự thống nhất ở nước ta về cách viết tên người nước ngoài, chúng tôi tạm thời chấp nhận cách viết tên gốc dạng La Tinh hoặc phiên ra tiếng La Tinh.

Trong quá trình biên soạn cuốn sách này, nhiều đồng chí ở bộ môn Hóa lí khoa Hóa trường đại học Tổng hợp Hà Nội cũng như ở một số cơ quan khác đã đọc từng phần của bản thảo và đóng góp những ý kiến quý báu. Các tác giả xin chân thành cám ơn.

Mặc dù các tác giả đã hết sức cố gắng nhưng cuốn sách không tránh khỏi những thiếu sót. Mong nhận được nhiều ý kiến đóng góp phê bình xây dựng của bạn đọc.

CÁC TÁC GIẢ

CÁC BẢNG SỐ

6.1. Công thức tính nhiệt dung (cal . K^{-1} . mol^{-1}) của một số chất ở áp suất $P = 1atm$.

22.1. Áp suất hơi bão hòa (mmHg) của một số chất lỏng ở các nhiệt độ khác nhau.

22.2. Biến thiên entanpi và entropi hóa hơi một *mol* chất lỏng ở nhiệt độ sôi bình thường của chúng.

23.1. Hiệu ứng nhiệt hình thành chuẩn, thế đẳng áp hình thành chuẩn từ đơn chất và entropi chuẩn của một số chất.

23.2. Thế đẳng áp ΔG_T^o (kcal/mol C_2H_2) của phản ứng $2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$ ở các nhiệt độ khác nhau.

23.3. Thế đẳng áp thu gọn $\left(-\frac{G_T^o - H_o^o}{T}\right)$, cal . mol^{-1} . K^{-1}, và biến thiên entanpi chuẩn ΔH_o^o, kcal, . mol^{-1}, ở 0K của graphit và một số khí.

24.1. Các thông số tới hạn T_k, P_k, V_k, các hằng số a và b trong phương trình Van der Waals của một số chất.

24.2. Số hạng hiệu chỉnh thể tích (α) và hoạt áp (f) của cacbon oxit ở 0°C và các áp suất (P) khác nhau.

25.1. Cân bằng phản ứng tổng hợp amoniac ở 450°C.

25.2. Tính hệ số hoạt độ của các chất trong phản ứng tổng hợp amoniac ở 450°C và 300atm.

25.3. Cân bằng phản ứng tổng hợp amoniac ở 450°C và các áp suất cao.

27.1. Hằng số cân bằng của phản ứng hình thành H_2S ở các nhiệt độ khác nhau.

33.1. Hằng số hóa học thực của một số khí.

37.1. Một số dung dịch đẳng phí.

40.1. Độ tan của một số khí trong các dung môi khác nhau ở 20°C và 1 atm.

40.1. Các hằng số nghiệm lạnh (K) và nghiệm sôi (E).

43.1. Hệ số hoạt độ trong dung dịch ete – axeton ở 30°C.

47.1. Điểm muối lạnh của một số chất điện li.

56.1 Nhiệt dung của một số khí ở 293,1 K (cal.K^{-1} . mol^{-1}).

56.2. Nhiệt độ Debye đặc trưng và tần số cực đại ν_m.

59.1. Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt.

61.1. Sự hấp phụ của axit benzoic trên floridin từ các dung dịch có nồng độ 1%.

61.2. Sự hấp phụ các axit béo từ dung dịch trên chất hấp phụ có mao quản nhỏ.

CÁC KÝ HIỆU

A Công, hằng số.

A_m diện tích một phân tử trên bề mặt.

a hoạt độ, đại lượng hấp phụ, hệ số giải hấp, hằng số mạng, hằng số.

B Hằng số quay, hệ số virien thứ hai, hằng số.

b hệ số hấp phụ, hệ số virien thứ hai, hằng số.

C nhiệt dung, hệ số virien thứ ba, hằng số.

c nồng độ, tốc độ ánh sáng, hằng số.

D hệ số khuếch tán.

d Khối lượng riêng, tỉ khối, đường kính.

E năng lượng, sức điện động, hằng số nghiệm sôi, cường độ điện trường.

e Cơ số tự nhiên, điện tích electron.

F thế đẳng tích, số Faraday.

f hoạt áp, số bậc tự do, hàm phân bố.

G thế đẳng áp.

g lượng gam, độ suy biến, gia tốc trọng trường.

H entanpi.

h hằng số Planck, chiều cao.

ħ hằng số Planck ($h/2\pi$).

I mômen quán tính, lực ion, cường độ ánh sáng, cường độ dòng điện.

i phức.

J số lượng tử quay, hằng số tích phân, đương lượng cơ học của nhiệt.

j hằng số hóa học thực, mômen động lượng toàn phần.

K độ Kelvin, hằng số cân bằng, hằng số phân bố, hệ số Henry, hằng số nghiệm lạnh, hằng số lực đàn hồi.

k hằng số Boltzmann, hằng số tốc độ phản ứng, số pha, số sóng.

L Nhiệt chuyển pha.

l Chiều dài.

M khối lượng phân tử, hệ số.

m khối lượng, nồng độ molan.

N Số phân tử, phần số mol, số hạt.

N_o Số Avogadro.

n Số mol, số cấu tử, số nguyên.

P áp suất chung.

p áp suất, xung lượng.

Q Nhiệt, tổng trạng thái phân tử.

q điện tích, tọa độ khái quát, tổng trạng thái, nhiệt (nhiệt hóa hơi)

R hằng số khí, vectơ bán kính.

r bán kính.

S entropi, diện tích.

s số dao động tử, diện tích

T Nhiệt độ tuyệt đối.

t nhiệt độ ^oC, bề dày, thời gian.

U Nội năng.

V thể tích,

v thể tích, tốc độ,

v_m thể tích hấp phụ đơn lớp.

W xác suất nhiệt động.

X đại lượng khuếch độ, đại lượng cường độ.

x số mol, phân số mol trong pha lỏng, thông số, độ dài.

x_m lượng hấp phụ cực đại.

y phân bố mol trong pha hơi bão hòa, thông số, độ dài.

Z tổng trạng thái lớn, thừa số nén, hóa trị của ion, năng lượng.

z khoảng cách.

α Hệ số giãn nở nhiệt, nhân tử bất định, độ phân cực, số hạng hiệu chỉnh thể tích khí thực, đại lượng hấp phụ, độ phân li, hằng số.

β độ chuyển hóa, hệ số nén đẳng nhiệt, hệ số tương đồng, hằng số.

Γ đại lượng hấp phụ Gibbs, không gian pha.

γ hệ số hoạt độ, tỉ số C_p/C_v, thể tích không gian pha.

Δ hiệu của hàm trạng thái cuối trừ trạng thái đầu.

δ gia số.

ε mức năng lượng, độ thẩm điện môi, thể hấp phụ, độ xốp.

η hệ số tác dụng hữu ích.

θ nhiệt độ đặc trưng, góc, phần bề mặt bị chiếm.

λ độ dài sóng, nhiệt chuyển pha.

μ hóa thế, mômen lưỡng cực, mômen từ, khối lượng thu gọn, không gian phamicro, micron.

ν tần số, hệ số tỉ lượng.

Π tích số.

π 3,14159, áp suất thẩm thấu, áp suất thu gọn, áp suất bề mặt.

ρ hệ số tỉ lượng, hàm phân bố.

Σ tổng số.

σ sức căng bề mặt, số đối xứng, hệ số ngưng tụ.

τ nhiệt độ thu gọn, thời gian.

ϕ thế đẳng áp thu gọn, thế hấp phụ, hàm trạng thái.

φ thể hấp phụ, thể tích thu gọn, góc, điện trường.

χ độ thẩm từ.

ψ hàm sóng.

Ω diện tích, 1 hoặc 0.

ω diện tích chiếm bởi 1 mol khí hai chiều, thể tích hấp phụ (lỏng) trong vật xốp, số sóng, thể tích không gian pha.

Ký hiệu $^\circ$ ghi ở phía trên (ví dụ G°) chỉ trạng thái chuẩn của hàm nhiệt động, gạch ngang ở trên, (ví dụ $\overline{V}$) chỉ đại lượng mol, chỉ số ghi ở phía dưới của hàm nhiệt động (ví dụ S_{298}) chỉ nhiệt độ.

CHỮ CÁI HI LẠP

Aα	anpha	Ii	iota	Pρ	rô
Bβ	bêta	Kχ	Kappa	Σσ	xichma
Γγ	gamma	Λλ	lambda	Tτ	tô
Δδ	đenta	Mμ	muy	Y	ipxilon
Eε	epsilon	Nν	nuy	Φφ	phi
Zζ	đzeta	Ξξ	Kxi	Xχ	khi
Hη	eta	Oo	omicron	Ψψ	pxi
Θϑ	têta	Ππ	pi	Ωω	ômêga

PHẦN MỞ ĐẦU

GIỚI THIỆU MÔN HÓA LÍ

1. Vị trí của hóa lí trong hóa học

Hóa học là môn khoa học tự nhiên nghiên cứu sự kết hợp và phân li các chất ở mức độ phân tử, quá trình kết hợp và phân li đó được gọi là *phản ứng hóa học*. Nhờ phản ứng hóa học, con người có thể biến nguồn nguyên liệu tự nhiên thành những sản phẩm có ích cho đời sống, đồng thời khai thác nguồn năng lượng tích lũy trong các chất ở dạng hóa năng (năng lượng liên kết hóa học). Chính vì vậy hóa học là một khoa học để nhận thức và cải tạo tự nhiên vô cùng quan trọng mà con người luôn luôn sử dụng trên suốt chặng đường tiến lên xã hội văn minh.

Trước khi khoa học hóa học ra đời thì hóa học thực nghiệm đã xuất hiện từ thời cổ đại ở cổ Ai Cập. Thuật ngữ La Tinh Chimie (có nghĩa là hóa học) là tên gọi nước cổ Ai Cập xưa kia. Từ những năm 3000 trước công nguyên, ở đây đã xuất hiện các ngành sản xuất thủy tinh, men, sứ, luyện đồng, chì, bạc. Lúc bấy giờ hóa học được coi là nghệ thuật biến hóa các chất, được giữ kín trong tay các tu sĩ ở các cung điện. Đến thời trung cổ (thế kỷ VII sau công nguyên) sau khi người A Rập chiếm được Ai Cập, họ đổi tên gọi hóa học thành Alchime (có nghĩa là giả kim thuật) và đeo đuổi mục đích tìm đá phép để luyện vàng. Sau đêm dài trung cổ 10 thế kỉ, đến thời đại phục hưng (thế kỉ XVI) do nhu cầu phát triển lực lượng sản xuất của xã hội tư sản đang được hình thành, các ngành khoa học đã nảy sinh và phát triển với sức sống kì diệu. Sau toán học, cơ học, thiên văn học, đến lượt vật lí học và hóa học ra đời (thế kỉ XVII). Theo lời Engels thì Boyle (1661) là người đã đưa hóa học trở thành một khoa học vì ông đã đưa thí nghiệm như một phương pháp nghiên cứu vào hóa học. Thế kỉ XVIII đánh dấu bằng phát minh quan trọng của Pristley (1774) tìm ra oxi và sau đó là sự xây dựng lí thuyết cháy của Lavoisier và Lomonossov. Thế kỉ XIX đánh dấu bằng 3 phát minh lớn : khối lượng nguyên tử (Dalton, 1803), tổng hợp urê (Wöhler, 1828) và hệ thống tuần hoàn các nguyên tố (Mendeleev, 1869). Từ đây hóa học không còn là một khoa học thuần túy thực nghiệm, nó bắt đầu được xây dựng trên cơ sở lí luận.

Hóa học đã phát triển theo 2 con đường biện chứng là phân ngành và liên ngành.

Do kết quả phân ngành đã xuất hiện bốn ngành hóa học lớn tồn tại cho đến ngày nay, đó là hóa phân tích, hóa vô cơ, hóa hữu cơ và hóa lí. Mỗi ngành tùy theo đối tượng và phương pháp nghiên cứu lại phân thành các ngành hẹp hơn.

Bên cạnh sự phân ngành có quá trình ngược lại xảy ra, đó là sự liên ngành. Sự liên ngành xảy ra trong nội bộ hóa học cũng như giữa các ngành khoa học lân cận. Khoa học ngày nay có thể hình dung như một rừng cây, mỗi cây là một ngành, cây càng lên cao các cành càng xen lấn vào nhau. Sự tiếp giáp giữa các ngành khoa học tạo ra các khoa học trung gian.

Trong các ngành khoa học trung gian, hóa lí là ngành khoa học trung gian lớn giữa hóa học và vật lí nó nghiên cứu mối quan hệ giữa các hiện tượng hóa học và vật lí bằng các phương pháp hóa học, vật lí cũng như phương pháp riêng của nó là hóa lí.

Trong các ngành lớn của hóa học, hóa lí có vị trí đặc biệt, nó ngày càng xâm nhập vào các nghành hóa khác và góp phần thúc đẩy sự tiến bộ của các ngành này, đồng thời quyết định sự tiến bộ của công nghệ hóa học.

2. Các bộ phận trong hóa lí

Nhiệm vụ chính của hóa lí là nghiên cứu quy luật xẩy ra phản ứng hóa học trên cơ sở sự hiểu biết về năng lượng, cấu trúc và cơ chế phản ứng. Vì vậy một phản ứng hóa học có thể khảo sát theo ba góc độ, ba cơ sở lí luận khác nhau, đó là nhiệt động hóa học, cấu tạo phân tử và động hóa học.

1. Nhiệt động hóa học nghiên cứu mặt năng lượng và entropi của các chất trong phản ứng, trên cơ sở đó suy xét về khả năng xẩy ra và giới hạn của phản ứng.

Nhiệt động hóa học cổ điển nghiên cứu phản ứng khi giả thiết nó xẩy ra ở điều kiện cân bằng. Vì vậy lí thuyết cân bằng chiếm vị trí trung tâm trong nhiệt động hóa học (cân bằng phản ứng, cân bằng dung dịch, cân bằng pha).

Việc mở rộng các quá trình từ điều kiện cân bằng sang điều kiện không cân bằng làm xuất hiện *môn nhiệt động học không cân bằng* (không thuận nghịch), nó tổng quát hơn nhiệt động học cổ điển và do đó có nhiều khả năng ứng dụng, tuy nhiên bộ máy toán học của nó phức tạp hơn và chưa hoàn chỉnh.

2. Môn *cấu tạo chất* (nguyên tử, phân tử) áp dụng những thành tựu của cơ học lượng tử và các phương pháp vật lí hiện đại để nghiên cứu cấu trúc không gian của các phân tử và bản chất các liên kết hóa học. Khả năng phản ứng của các chất khác nhau phụ thuộc vào năng lượng liên kết hóa học cũng như phụ thuộc vào yếu tố entropi.

3. Sự hiểu biết *cấu trúc vi mô* và các đặc trưng của phân tử cho phép làm sáng tỏ bản chất các hiệu ứng năng lượng và entropi trong phản ứng, cho phép tính được các đại lượng nhiệt động đặc trưng cho các hiệu ứng này. Môn học gắn liền nhiệt động học với cấu tạo chất được gọi là *nhiệt động học thống kê*, nó ngày càng có vai trò quan trọng như một phương pháp trong việc khảo sát các hiện tượng hóa lí – phương pháp thống kê.

4. Trên cơ sở *ba phương pháp* nhiệt động học, cơ lượng tử và thống kê ta có thể biết được khả năng mà một phản ứng có thể xảy ra và giới hạn mà nó có thể đạt đến. Tuy nhiên xem xét những điều kiện để cho khả năng đó trở thành hiện thực thì không thuộc phạm vi khảo sát của phương pháp này. Việc nghiên cứu quy luật diễn biến của phản ứng theo thời gian, tức tốc độ phản ứng cũng như cơ chế phản ứng là nội dung của môn *động hóa học.*

Một phản ứng có tiềm năng xảy ra nhưng không xảy ra trong thực tế hoặc xẩy ra rất chậm là vì nó bị cản trở. Để cho phản ứng có thể xảy ra, cần kích thích hay hoạt hóa các phân tử. Có nhiều phương pháp kích thích. Phương pháp dùng nhiệt để kích thích là phổ biến nhưng phương pháp này có độ chọn lọc thấp. Trong một số trường hợp phản ứng có thể kích thích bằng tia bức xạ. Sự nghiên cứu phản ứng được kích thích bằng ánh sáng vùng nhìn thấy và tử ngoại là nội dung *của quang hóa học.*

Một phương pháp kích thích rất phổ biến và có hiệu quả cao là dùng chất xúc tác. Nghiên cứu hiện tượng xúc tác là một nội dung quan trọng của động hóa học.

Ngoài việc phân chia môn hóa lí theo cơ sở lí luận và phương pháp hóa lí còn được phân chia theo đối tượng nghiên cứu. Đó là các phản ứng điện cực (điện hóa học), các hệ đa phân tán (hóa keo) và các chất cao phân tử (hóa học cao phân tử).

5. Điện hóa học nghiên cứu cấu tạo của lớp kép, cơ chế và động học các phản ứng điện cực. Điện hóa học có nhiều ứng dụng trong kĩ thuật : Các quá trình điện phân (trong sản xuất xút, clo, nhôm...), mạ điện, chống ăn mòn kim loại, chế tạo các nguồn điện hóa học (pin, acquy...).

6. Hóa học chất keo hay chính xác hơn, *hóa học các hệ đa phân tán và các hiện tượng bề mặt* nghiên cứu các điều kiện tạo thành và tính chất của các hạt trong hệ phân tán, sự tạo thành và tính chất của các lớp và các màng làm bền giữa các pha, tương

tác tiếp xúc và các hiện tượng tạo cấu thể và keo tụ, sự tạo cấu thể và tính chất của cấu thể phân tán.

Trong thời gian gần đây đã xuất hiện thêm những môn như cơ hóa lí học, lưu biến học cấu thể là những hướng mới trong hóa keo đang được phát triển. Hóa keo là một trong những ngành khoa học có nhiều ứng dụng thực tiễn.

7. Hóa học cao phân tử nghiên cứu các quá trình trùng hợp và trùng ngưng cao phân tử, tính chất cơ lí và hóa lí của cao phân tử. Hóa học cao phân tử có thể xem là môn học liên ngành giữa hóa hữu cơ và hóa lí. Đây cũng là một ngành có ý nghĩa thực tiễn rất lớn.

Trong các phần của hóa lí nêu ra trên đây thì cấu tạo chất, hóa keo và hóa học cao phân tử thường được trình bày trong những giáo trình riêng. Vì vậy các giáo trình hóa lí thường chỉ gồm ba phần nhiệt động hóa học, động hóa học và điện hóa học, giáo trình này cũng giữ cách trình bày đó.

3. Sơ lược về lịch sử phát triển hóa lí.

Mặc dầu khái niệm "hóa lí" được Lomonoxov đưa ra đầu tiên năm 1752 nhưng khoa học này chỉ thực sự phát triển từ thế kỉ XIX.

Sự ra đời của nhiệt động học gắn liền với lịch sử chế tạo các động cơ nhiệt trong cách mạng kĩ thuật lần thứ nhất. Các công trình nghiên cứu của Carnot (1796 - 1832), Clausius (1822- 1888), Thomson tức Kelvin (1824 - 1907) đã đưa đến sự hình thành nguyên lí I và II của nhiệt động học. Trong những năm 1873 - 1878 Gibbs đã công bố các công trình nghiên cứu về cân bằng và đưa ra quy tắc pha nổi tiếng (1878), ông cũng đã đề nghị dùng biểu đồ tam giác để biểu diễn thành phần của hệ ba cấu tử. Năm 1884 Van't Hoff khi nghiên cứu cân bằng đồng thể đã đưa ra nguyên lí về cân bằng động, ông cũng đã đưa ra phương trình đẳng áp và đẳng tích của phản ứng hóa học.

Mặc dù lí thuyết nhiệt hóa học có thể xem là hệ quả của nguyên lí I của nhiệt động học, nhưng một số quy luật và kết quả thực nghiệm về nhiệt hóa học đã thu được sớm hơn. Từ lâu Lavoisier đã lưu ý đến hiệu ứng nhiệt của phản ứng và cùng với Laplace (1749 - 1827) ông đã chế tạo ra nhiệt lượng kế đầu tiên. Hess đã nghiên cứu hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hóa học và đưa ra định luật mang tên ông (1840).

Thomson (1826 - 1909) và Berthelot đã có nhiều đóng góp vào nhiệt hóa học và cho rằng hiệu ứng nhiệt là thước đo của ái lực hóa học.

Lí thuyết dung dịch được nghiên cứu nhiều ở thế kỉ XIX.

Hiện tượng thẩm thấu được Nolte phát hiện từ năm 1748. Năm 1867 Traube đã tìm được một số màng chỉ cho nước đi qua mà về sau Van't Hoff gọi là màng bán thẩm. Pfeffer (1845 - 1920) đã hoàn thiện màng bán thẩm của Trauye và chế tạo thiết bị đo áp suất thẩm thấu. Trên cơ sở phân tích các kết quả thực nghiệm, Van't Hoff đã đưa ra phương trình về áp suất thẩm thấu. Hiện tượng giảm áp suất hơi trên dung dịch được phát hiện năm 1847 và sau đó được Raoult (1830 - 1901) nghiên cứu và thiết lập nên định luật.

Thuyết điện li được Arrhenius đưa ra năm 1889 để giải thích một số hiện tượng bất thường trong dung dịch. Trên cơ sở lí thuyết dung dịch của Van't Hoff và Arrhenius năm 1889 Nernst đã đưa ra lí thuyết thế điện cực. Gribbs đã phát triển hơn nữa lí thuyết của Nernst và dùng khái niệm hoạt độ thay cho nồng độ ion trong dung dịch. Lí thuyết thế điện cực đã kích thích sự nghiên cứu các mạch điện.

Động hóa học như khoa học về tốc độ phản ứng được hình thành từ nửa cuối thế kỉ XIX trên cơ sở sự nghiên cứu các phản ứng hữu cơ trong pha lỏng. Những người đi đầu trong lĩnh vực này là Williamson, Wilhelmi (1812 - 1864), Berthlot và các tác giả của định luật tác dụng khối lượng Guldberg (1836 - 1902) và Waage (1833 - 1900). Những cơ sở của động hóa học được đúc kết trong các công trình kinh điển của Van't Hoff và Arrhenius trong những năm 1880, trong đó đã đưa ra khái niệm về năng lượng hoạt hóa và đã giải thích ý nghĩa của bậc phản ứng trên cơ sở lí thuyết động học. Nội dung tư tưởng trong cuốn sách "Khảo luận về động hóa học" của Van't Hoff xuất bản năm 1884 vẫn còn ý nghĩa cho đến nay.

Khái niệm về xúc tác được Berzelius đưa vào khoa học năm 1835. Ostwald (1853 - 1932) đã có nhiều đóng góp trong lĩnh vực này, ông đưa ra định nghĩa "chất xúc tác là chất làm thay đổi tốc độ phản ứng nhưng không có mặt trong sản phẩm cuối cùng" (1901).

Thế kỉ XX là một thời kì mới phát triển của hóa lí.

Về nhiệt động học, nếu những thành tựu của khoa học này trong thế kỉ XIX gắn với sự nghiên cứu trong các lĩnh vực lí thuyết động cơ nhiệt, chu trình vòng, tính chất của khí và hơi thì sang thế kỉ XX sự chú ý tập trung vào phản ứng hóa học. Những công trình của Nernst trong khoảng thời gian 1906 - 1911 được tổng kết thành định lí nhiệt của Nernst hay nguyên lí III của nhiệt động học. Năm 1911, Planck (1858 - 1947) đã mở rộng định lí nhiệt của Nernst và đưa ra định đề cho rằng ở nhiệt độ không tuyệt đối entropi của vật chất ở trạng thái tinh thể hoàn chỉnh bằng không, lí thuyết của Nernst và Planck đã cho phép đơn giản hóa việc tính toán các đại lượng nhiệt động và hằng số cân bằng của nhiều phản ứng.

Về điện hóa học, nhiều công trình đi sâu vào lí thuyết dung dịch chất điện li mạnh. Thuyết điện li của Arrhenius được xây dựng trên cơ sở lí thuyết dung dịch loãng của Van't Hoff trong thế kỉ trước đã không lưu ý đến tương tác giữa các ion trong dung dịch. Nhược điểm này của thuyết Arrhenius đã được lưu ý khắc phục trong các công trình của Van Laar (1894), Ganch (1906), Bjerrum (1906). Millner (1912) và Goch (1918) nhưng vấn đề chỉ được giải quyết khi Debye (1884 - 1966) và Hukkel (1896) đưa ra lí thuyết tĩnh điện về dung dịch điện li (1923). Lí thuyết này được Onsager bổ sung trong những năm 1926 - 1927. Lewis (1875 - 1946) cũng có nhiều đóng góp trong lĩnh vực này với việc đưa ra phương pháp hoạt độ (1923). Lewis cũng đã mở rộng khái niệm axit-bazơ. Từ những năm 30, lí thuyết lớp điện kép và động học các quá trình điện cực được nghiên cứu trong các công trình của Frumkin (1895 - 1978).

Về động hóa học, đối tượng nghiên cứu được tập trung vào những phản ứng phức tạp. Năm 1905 Silov đưa ra lí thuyết phản ứng kèm nhau. Phản ứng quang hóa được nghiên cứu trong các công trình của Bodenstein (1871 - 1942), Einstein (1879 - 1955), Nernst. Phản ứng dây chuyền được Semenov (1896) và Hinshelwood (1897 - 1967) nghiên cứu từ khoảng năm 1926, đưa đến sự hình thành lí thuyết phản ứng dây chuyền không phân nhánh và phân nhánh. Đối tượng nghiên cứu cũng được tập trung vào phản ứng cơ bản. Trong những năm 1930 trên cơ sở các công trình nghiên cứu của Eyring, Evans và Polanyi đã hình thành lí thuyết tốc độ tuyệt đối của phản ứng hóa học.

Nhìn lại con đường phát triển của hóa lí trong non hai thế kỉ qua có thể nhận thấy rằng đó là thời kì hình thành những cơ sở lí luận chung có tính chất kinh điển của khoa học này. Mặt khác cũng phải nhận thấy rằng nhiều khi nắm được quy luật chung, chúng ta vẫn bất lực trong việc giải quyết những vấn đề cụ thể. Chẳng hạn các hàm nhiệt động về nguyên tắc có thể tính được qua tổng trạng thái, nhưng trong thực tế việc tính toán chỉ có thể thực hiện được đối với những hệ tương đối đơn giản. Việc áp dụng lí thuyết tốc độ tuyệt đối vào phản ứng giữa các phân tử phức tạp cũng gặp những khó khăn tương tự. Vì vậy phương hướng phát triển của hóa lí hiện nay là nhằm vào việc nghiên cứu giải quyết những vấn đề hóa học cụ thể ngày càng phức tạp. Ở đây sự hiểu biết về cấu trúc và tương tác phân tử là rất cần thiết, do đó bên cạnh phương pháp nhiệt động thì phương pháp cơ lượng tử và phương pháp thống kê ngày càng có ý nghĩa quan trọng trong hóa lí.

4. Hệ đơn vị quốc tế SI.

Năm 1960 Ủy ban cân đo quốc tế đã chấp nhận một hệ đơn vị quốc tế mới viết tắt là SI, gồm sáu đơn vị cơ bản là : mét (m) - đơn vị chiều dài, kilogam (kg) - đơn vị khối lượng, giây (s) - đơn vị thời gian, ampe (A) - đơn vị cường độ dòng điện một chiều, độ kelvin (K) - đơn vị nhiệt độ theo thang nhiệt động học.

Candela (Cd) – đơn vị cường độ ánh sáng.

Năm 1971 đại hội cân đo quốc tế đã đưa thêm mole (mol) – đơn vị lượng chất là đơn vị cơ bản thứ bẩy và định nghĩa mol là lượng chất của hệ chứa số hạt cấu trúc bằng số nguyên tử chứa trong 0,012kg cacbon C^{12}. Khi dùng đơn vị mol phải nêu rõ hạt cấu trúc (nguyên tử, phân tử, ion, electron...). Như vậy mol là lượng chất chứa số hạt cấu trúc có trị số bằng hằng số Avogadro ($N_o = 6,02252.10^{23}\ mol^{-1}$) và là tên chung thay cho các tên riêng đã quen dùng như nguyên tử gam, phân tử gam, ion gam v.v..

Dưới đây ta nêu ra một số đơn vị dẫn xuất thường dùng của hệ SI.

Lực. Trong hệ SI đơn vị lực là niutơn (N). Đó là lực tác dụng lên một vật có khối lượng 1kg gây ra một gia tốc bằng $1m/s^2$.

$$1N = 1kg.m.s^{-2} = 10^5 đin.$$

Áp suất. Đơn vị áp suất là $N.m^{-2}$.

$$1N\ .\ m^{-2} = 1Pa = 10\ đin.cm^{-2} = 10^{-5}\ bar =$$
$$= 9,86923\ .\ 10^{-6}\ atm = 7,50061\ .\ 10^{-3}\ tor$$

Thể tích. $1m^3 = 10^6 cm^3 = 10^3 l$ ($1l = 1dm^3$)

(Trước đây lít được định nghĩa là thể tích của 1kg nước có khối lượng riêng cực đại và như vậy $1l = 1,000028dm^3$).

Công suất. Đơn vị công suất là $J.s^{-1}$.

$$1J\ .\ s^{-1} = 1W = 1V\ .\ A = 1kg\ .\ m^2\ .\ s^{-3} = 0,239006\ cal\ .\ s^{-1}.$$

Năng lượng. Đơn vị năng lượng là jun (J)

$$1J = 1kg\ .\ m^2\ .\ s^{-2} = 1N\ .\ m = 1W\ .\ s =$$
$$= 10^7\ đin\ .\ cm = 10^7\ ec = 10\ bar\ .\ cm^3 =$$
$$= 9,86923\ atm\ .\ cm^3 = 0,239006\ cal.$$

Bên cạnh hệ SI là hệ đơn vị chính thức hiện nay, trong hóa lí vẫn còn sử dụng hệ CGS và một số đơn vị thông dụng khác ngoài hệ thống.

Trong hệ CGS (cm, g, s) lực tính bằng đin, áp suất tính bằng đin . cm^{-2}, năng lượng tính bằng ec, $1ec = 1\ đin\ .\ cm = 10^{-7}\ J$.

Trong số các đơn vị ngoài hệ thống có thể kể atmotphe (atm) là đơn vị áp suất và calo (cal) là đơn vị năng lượng (nhiệt).

Cần phân biệt atmotphe vật lí ($1atm = 101325\ N/m^2 = 1,01325bar$
$= 1,01325.10^6\ đin/cm^2$) và atmophe kĩ thuật ($1at = 98066,5\ N/m^2 = 0,980655\ bar$).

Cũng cần phân biệt calo nhiệt kĩ thuật (1cal=4,1868J) và calo nhiệt hóa học (1cal=4,1840J).

Để chỉ các bội số (ước số) của đơn vị người ta thêm các tiền tố sau đây :

Bội số	Tiền tố	Kí hiệu	Bội số	Tiền tố	Kí hiệu
10^{18}	exa	E	10^{-1}	deci	d
10^{15}	peta	P	10^{-2}	centi	c
10^{12}	tera	T	10^{-3}	mili	m
10^{9}	giga	G	10^{-6}	micro	μ
10^{6}	mega	M	10^{-9}	nano	n
10^{3}	kilo	k	10^{-12}	pico	p
10^{2}	hecto	h	10^{-15}	femto	f
10^{1}	deca	da	10^{-18}	ato	a

NHIỆT ĐỘNG HỌC
LÍ THUYẾT CƠ SỞ VÀ ỨNG DỤNG

CHƯƠNG I

MỞ ĐẦU

§1. ĐỐI TƯỢNG CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

Nhiệt động học là một ngành khoa học nghiên cứu các quy luật về sự chuyển hóa năng lượng từ dạng này sang dạng khác, từ phần này sang phần khác của hệ, những hiệu ứng năng lượng gây ra bởi các quá trình vật lí và hóa học khác nhau, sự phụ thuộc của chúng vào điều kiện tiến hành các quá trình, cũng như khả năng, chiều hướng và giới hạn của các quá trình tự tiến hành (tự diễn biến), trong những điều kiện nhất định.

Cơ sở chủ yếu của nhiệt động học là hai nguyên lí I và II. Hai nguyên lí này được xây dựng trên cơ sở khái quát hóa các kinh nghiệm thực tiễn trong nhiều thế kỉ của loài người, nó không thể chứng minh được bằng lí luận, vì vậy, nó mang tính chất tiên đề. Sự đúng đắn của các nguyên lí đó được chứng thực ở chỗ mọi hệ quả suy ra một cách lô gích từ chúng phù hợp với lí thuyết và thực tế. Ngoài hai nguyên lí I và II, nguyên lí III của nhiệt động học được xây dựng đầu thế kỉ XX (1906) và không mang tính chất tổng quát như nguyên lí I và II, tuy nhiên nó có ý nghĩa quan trọng trong việc phân tích các quá trình hóa học, cũng như góp phần giải quyết nhiều vấn đề mà chỉ dựa vào hai nguyên lí I và II thì chưa đủ. Những hệ quả của nguyên lí III có ý nghĩa khoa học và thực tế to lớn, nó cho phép tính giá trị entropi tuyệt đối của các đơn chất, hợp chất và tính hằng số cân bằng của các phản ứng hóa học.

Nguyên lí không của nhiệt động học xuất hiện sau ba nguyên lí trên (1931) và đề cập tới nguyên lí về cân bằng nhiệt, tính chất và điều kiện cân bằng nhiệt, khẳng định sự tồn tại của nhiệt độ. Phạm vi ứng dụng của nguyên lí này khá rộng rãi và mang tính chất khái quát.

Nhiệt động học như một môn khoa học độc lập ra đời từ giữa thế kỉ XIX, tuy rằng một số định luật quan trọng của nhiệt động học như định luật Hess, nguyên lí Carnot đã được phát minh trước đó.

Trong giai đoạn phát triển ban đầu, nhiệt động học chỉ nghiên cứu mối quan hệ giữa nhiệt và công, nghĩa là giữa lượng nhiệt do vật thể tham gia quá trình nhận vào hay thải ra và lượng công sản sinh ra do kết quả của những quá trình tiến hành trong những điều kiện xác định. Mối quan hệ này được đề cập tới đầu tiên cùng với sự ra đời và phổ biến rộng rãi của máy hơi nước. Những dạng khác của năng lượng trong giai đoạn ấy hầu như chưa được đề cập tới trong nhiệt động học.

Về sau, với sự phát hiện và nghiên cứu những dạng năng lượng khác như năng lượng hóa học, năng lượng bức xạ, năng lượng điện v.v.. nhiệt động học dần dần nghiên cứu thêm những dạng năng lượng này, trong các đối tượng khác nhau. Phạm vi ứng dụng thực tiễn của phương pháp nhiệt động học ngày một rộng rãi, chẳng những máy hơi nước, những quá trình biến đổi cơ năng thành nhiệt năng, được nghiên cứu dựa trên các nguyên lí của nhiệt động học, mà ngay cả máy làm lạnh, máy ép, động cơ đốt trong, động cơ phản lực v.v..., cũng được nghiên cứu dựa trên các nguyên lí này. Nhiệt động học nghiên cứu không những mặt cân bằng năng lượng, mà cả các mặt khác như khả năng, chiều hướng và giới hạn của các quá trình tự diễn biến trong những điều kiện cho sẵn, ví dụ các quá trình xảy ra trong nguyên tố ganvani, quá trình điện li, các phản ứng hóa học, các hiện tượng hóa học khí quyển, một số quá trình hóa học trong cơ thể động vật và thực vật v.v...

Người ta phân biệt nhiệt động học đại cương, nhiệt động học kĩ thuật và nhiệt động học hóa học.

Nhiệt động học đại cương nghiên cứu lí thuyết tổng quát về nhiệt động học, áp dụng các lí thuyết đó, chủ yếu để khảo sát các hiện tượng vật lí như điện tử, bức xạ v.v... và tính chất của các vật thể tồn tại ở trạng thái rắn, lỏng, hơi v.v...

Nhiệt động học kĩ thuật nghiên cứu tương quan giữa nhiệt và công cơ học trong các chu trình của động cơ nhiệt. Nhiệm vụ chủ yếu của nó là nghiên cứu lí thuyết động cơ nhiệt, máy hơi nước, động cơ đốt trong, xây dựng và hoàn thiện các động cơ đó.

Nhiệt động học hóa học dựa vào những định luật cơ bản của nhiệt động học để khảo sát các hiện tượng hóa học, đặc biệt các hiện tượng hóa lí. Nhiệt động học hóa học nghiên cứu chủ yếu những vấn đề sau đây :

- *Nhiệt hóa học :* Nghiên cứu hiệu ứng nhiệt của các quá trình hóa học và hóa lí như phản ứng hóa học, các quá trình trung hòa và hòa tan, nhiệt dung của các đơn chất và hợp chất, năng lượng liên kết và mối liên hệ giữa hiệu ứng nhiệt và phản ứng hóa học.

- *Cân bằng pha :* Nghiên cứu các điều kiện và tính chất của cân bằng pha trong các hệ dị thể, những quy luật của các quá trình như kết tinh, nóng chảy, hóa hơi, thăng hoa, chuyển hóa đa hình.

- *Cân bằng hóa học :* Nghiên cứu những điều kiện cân bằng và diễn biến của các phản ứng hóa học, các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng.

Ngoài ra nhiệt động học hóa học còn nghiên cứu các tính chất và quy luật cơ bản của các loại dung dịch và ứng dụng thực tế của chúng.

Trong hóa học, nhiệm vụ chủ yếu của nhiệt động học là xuất phát từ các điều kiện cho sẵn của một phản ứng hóa học, dự đoán phản ứng có thể xảy ra hay không và nếu xảy ra thì đến giới hạn nào. Vai trò nổi bật của nhiệt động học hóa học chính là ở chỗ, trong nhiều trường hợp người ta không cần tiến hành thí nghiệm mà chỉ dựa vào các dữ kiện đã biết về hiệu ứng nhiệt của các quá trình có thể tính toán để biết được khả năng, chiều hướng và giới hạn của phản ứng nghiên cứu. Nếu tính toán nhiệt động học đi tới kết luận là một phản ứng hóa học nào đó không thể xảy ra trong những điều kiện đã cho thì không nên mất công tiến hành thí nghiệm vì chắc chắn sẽ thất bại. Một vài ví dụ sau đây minh họa ý nghĩa thực tế của nhiệt động học.

1. Sự khử sắt oxit Fe_2O_3 bằng cacbon oxit CO có thể biểu diễn bằng phương trình :

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2.$$

Trong khí thoát ra ở ống khói còn có nhiều cacbon oxit. Trong thế kỉ trước, người ta cho rằng nguyên nhân của sự khử không hoàn toàn là do lò không đủ cao, do đó

không đủ thời gian tiếp xúc giữa khí CO và quặng. Để khắc phục nhược điểm trên, người ta đã xây dựng lò rất cao (ở Anh lò cao tới 30m), nhưng kết quả vẫn không tốt hơn, hàm lượng CO trong khí thải ra vẫn không giảm sút. Về sau, nhờ các kết quả tính toán nhiệt động học người ta mới hiểu được rằng, trong các điều kiện của lò cao, phản ứng khử nói trên không thể tiến hành đến cùng, và việc CO chiếm hàm lượng đáng kể trong khí thải ra là không thể tránh khỏi.

2. Cuối thế kỉ trước, nhiều thí nghiệm điều chế kim cương nhân tạo từ than chì đã được tiến hành và đều thất bại. Về sau người ta mới hiểu được rằng sở dĩ thất bại là vì ở các điều kiện thí nghiệm đó (nhiệt độ và áp suất thường hoặc không cao lắm) than chì ở dạng bền hơn so với kim cương. Các tính toán nhiệt động học cho thấy sự chuyển hóa giữa hai dạng thù hình than chì và kim cương nằm ở trạng thái cân bằng tại nhiệt độ 25°C và áp suất gần 15.000 atm. Trong thực tế, việc chuyển than chì thành kim cương phải được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ trên 1500°C và áp suất khoảng 60.000 atm, với sự có mặt của chất xúc tác (Ni + Cr...)

Nhiệt động học được hình thành trong thế kỉ trước được gọi là nhiệt động học cổ điển. Sang thế kỉ 20, cùng với việc đi sâu vào cấu trúc vi mô của vật chất đã xuất hiện môn vật lí thống kê. Việc ứng dụng vật lí thống kê để khảo sát các hệ vĩ mô gồm một số rất lớn tiểu phân ở trạng thái cân bằng đưa đến sự hình thành một ngành mới là nhiệt động học thống kê. Dựa vào những dữ kiện về quang phổ và cấu tạo phân tử, nguyên tử, đồng thời sử dụng những định luật về xác suất và thống kê, nhiệt động học thống kê cho phép giải thích được ý nghĩa vật lí của các đại lượng nhiệt động, tính được giá trị của các đại lượng đó.

Nhiệt động học cổ điển nghiên cứu các tính chất và quy luật của các quá trình, các hệ ở trạng thái cân bằng, nghĩa là các thông số của chúng không biến đổi theo thời gian, nói cách khác thông số thời gian không có mặt trong các phương trình nhiệt động đặc trưng cho quá trình hay trạng thái của hệ nghiên cứu. Trong thực tế các quá trình xảy ra trong tự nhiên là các quá trình bất thuận nghịch, nghĩa là các thông số của chúng phụ thuộc thời gian. Vì vậy, khoảng ba mươi năm gần đây đã ra đời một môn khoa học mới, chuyên nghiên cứu về tính chất và quy luật của các quá trình bất thuận nghịch và ứng dụng của chúng, đó là môn nhiệt động học các quá trình bất thuận nghịch.

§2. BẢN CHẤT CỦA PHƯƠNG PHÁP NHIỆT ĐỘNG

Phương pháp nhiệt động là một phương pháp khoa học tổng quát, được áp dụng rộng rãi trong các lĩnh vực khác nhau để giải quyết nhiều vấn đề lí thuyết và thực nghiệm trong khoa học kĩ thuật. Phương pháp nhiệt động thường được gọi là phương pháp năng lượng, vì nó nghiên cứu mặt năng lượng của các hiện tượng tự nhiên, đặc biệt là năng lượng của những hiện tượng vật lí và hóa học. Bản chất của phương pháp nhiệt động là :

1. Phương pháp nhiệt động dựa chủ yếu trên hai nguyên lí I và II của nhiệt động học, đó là các nguyên lí rất tổng quát rút ra từ thực tế tự nhiên một cách lô gích và áp dụng đúng đắn cho mọi quá trình nghiên cứu.

2. Phương pháp nhiệt động chỉ áp dụng cho hệ vĩ mô bao gồm một số rất lớn các hệ nhỏ, hoặc một số rất lớn các tiểu phân tạo thành hệ, không áp dụng được cho các hệ vi mô bao gồm số ít các tiểu phân hoặc cho từng tiểu phân riêng lẻ. Bản chất này của phương pháp nhiệt động trực tiếp gắn liền với bản chất thống kê của nguyên lí II.

3. Phương pháp nhiệt động không nghiên cứu cơ chế và các giai đoạn trung gian của các quá trình mà chỉ giới hạn ở sự khảo sát các trạng thái đầu và cuối. Bản chất này cũng gắn liền với nguyên lí II bởi vì cơ chế của các quá trình phụ thuộc chủ yếu vào tương tác của các tiểu phân riêng biệt. Nói cách khác, phương pháp nhiệt động chỉ cho

phép tính toán về khả năng, chiều hướng, giới hạn và điều kiện đạt cân bằng của các quá trình.

4. Phương pháp nhiệt động không xét tới mặt thời gian của quá trình nghĩa là không xét tới tốc độ của quá trình. Ví dụ phản ứng tổng hợp amoniác tiến hành trong điều kiện tối ưu về mặt nhiệt động ở 20 – 25°C, khi hiệu suất có thể đạt gần 100%, nhưng ở điều kiện đó, tốc độ phản ứng vô cùng chậm và nhiệt động học không có cách gì làm thay đổi được tốc độ đó.

5. Các đại lượng cơ bản trong nhiệt động học là các thế nhiệt động, hay các hàm trạng thái của hệ khảo sát. Đặc điểm của nhiệt động học khi xem xét một quá trình là nó căn cứ vào sự biến thiên của các thế nhiệt động của trạng thái đầu và trạng thái cuối mà không hề quan tâm đến các trạng thái trung gian. Biến thiên đó của thế nhiệt động đặc trưng cho công cực đại của quá trình cũng như trạng thái khi quá trình đạt cân bằng.

6. Vì biến thiên của các thế nhiệt động không phụ thuộc đường đi của quá trình mà chỉ phụ thuộc trạng thái đầu và cuối, do đó trong nhiều trường hợp, phương pháp nhiệt động cho phép sử dụng các quá trình có tính chất ước lệ điển hình, được lựa chọn có suy tính, để sao cho vấn đề đặt ra được trình bày một cách đơn giản và dễ hiểu. Cần lưu ý rằng, tên gọi lịch sử "nhiệt động học", không đáp ứng đúng nội dung môn học mà nên gọi là nhiệt động lực học, vì chữ động ở đây có ý nghĩa động lực.

§ 3. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH NGHĨA CƠ BẢN TRONG NHIỆT ĐỘNG HỌC

1. Hệ nhiệt động. Nhiệt động học chỉ nghiên cứu các hệ vĩ mô, gồm một số rất lớn các tiểu phân, kích thước không gian và thời gian tồn tại của hệ phải đủ lớn để có thể tiến hành các phép đo thông thường. Hệ nhiệt động là hệ có số bậc tự do khá lớn. Một cốc nước, một lò phản ứng đều là những ví dụ cụ thể của hệ nhiệt động. Ở điều kiện bình thường (áp suất 1 atm và nhiệt độ 25°C) $1mm^3$ khí chứa khoảng $2,7.10^{16}$ phân tử khí, do đó lượng khí chứa trong thể tích ấy là vĩ mô. Nói chung, mọi vật trong giới hạn kích thước bình thường đều là các hệ vĩ mô.

Người ta gọi hệ nhiệt động là một vật thể hay một nhóm vật thể được khảo sát, bao gồm một số rất lớn các tiểu phân (phân tử, nguyên tử, electron v. v...) ; những vật thể khác nằm xung quanh được gọi là môi trường xung quanh hay môi trường ngoài.

Hệ cô lập là hệ không trao đổi chất và năng lượng với môi trường ngoài và có thể tích không đổi. Sở dĩ có điều kiện thể tích không đổi là vì sự thay đổi thể tích dẫn đến sự trao đổi công cơ học với môi trường ngoài (trừ trường hợp áp suất ngoài bằng không).

Hệ kín là hệ không trao đổi chất nhưng có khả năng trao đổi năng lượng với môi trường ngoài, thể tích của hệ có thể thay đổi.

Hệ mở là hệ có khả năng trao đổi vừa chất vừa năng lượng với môi trường ngoài, tất nhiên thể tích của hệ có thể thay đổi.

Ngoài các khái niệm về hệ cô lập, hệ kín, hệ mở thường được sử dụng khi xét các nguyên lí của nhiệt động học và ứng dụng của chúng, chúng ta còn gặp các khái niệm về hệ đồng thể, hệ dị thể, hệ đồng nhất và hệ không đồng nhất.

Hệ đồng thể là hệ mà trong đó không tồn tại các bề mặt phân cách, các tính chất của hệ hoặc không thay đổi hoặc thay đổi liên tục từ điểm này đến điểm khác trong hệ. Dung dịch lỏng là ví dụ về hệ đồng thể. Ngược lại, hệ trong đó có bề mặt phân cách được gọi là *hệ dị thể*. Ví dụ : hỗn hợp nước đá và nước lỏng, hỗn hợp muối tan quá bão hòa hoặc muối ít tan trong nước.

Hệ đồng thể có thể là đồng nhất hoặc không đồng nhất. Nếu thành phần và tính chất ở mọi phần của hệ như nhau thì hệ là *đồng nhất*. Trong trường hợp ngược lại thì hệ là *không đồng nhất*. Nước trong đại dương là một hệ đồng thể, vì không có bề mặt phân cách bên trong, nhưng các tính chất khác như áp suất, khối lượng riêng v.v... thay đổi theo độ sâu, nên nó là hệ *không đồng nhất*.

2. Trạng thái nhiệt động. Trạng thái nhiệt động *là trạng thái vĩ mô của một hệ* được xác định bằng tập hợp của tất cả các tính chất lí học và hóa học của nó có thể đo được trực tiếp hay gián tiếp như khối lượng, thể tích, nhiệt độ, áp suất, chiết suất v.v... Sự thay đổi của bất kì tính chất nào của hệ đều dẫn đến sự thay đổi trạng thái nhiệt động của hệ. Trạng thái cân bằng nhiệt động là trạng thái mà các tính chất đặc trưng cho hệ không thay đổi theo thời gian. Cân bằng nhiệt động bao gồm :

- *Cân bằng nhiệt :* Tất cả các phần khác nhau của hệ có nhiệt độ như nhau.
- *Cân bằng cơ học :* Áp suất ở mọi phần của hệ có giá trị như nhau.
- *Cân bằng hóa học :* Hóa thế của mọi phần tử tạo nên hệ có giá trị như nhau. Khái niệm về hóa thế sẽ được nghiên cứu về sau.

3. Quá trình nhiệt động. Quá trình nhiệt động (gọi tắt là quá trình), là sự thay đổi trạng thái nhiệt động của hệ. Khi một hệ chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác, người ta nói hệ đã thực hiện một quá trình.

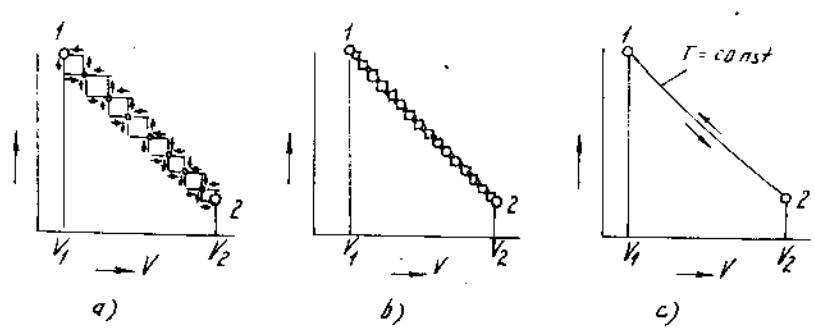
Quá trình mà trong đó hệ xuất phát từ một trạng thái ban đầu, đi qua một loạt các trạng thái trung gian, cuối cùng lại trở về trạng thái ban đầu được gọi là quá trình vòng (kín) hay *chu trình*.

Quá trình hở (thường gọi là quá trình) là quá trình, trong đó trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ không trùng nhau.

Quá trình cân bằng là quá trình đi qua hàng loạt các trạng thái cân bằng hay các trạng thái chỉ sai lệch vô cùng nhỏ so với trạng thái cân bằng. Do đó những thông số nhiệt động của hệ khi thực hiện quá trình cân bằng, hoặc không biến đổi, hoặc biến đổi vô cùng chậm. Vì thế, quá trình cân bằng còn được gọi là quá trình gần tĩnh.

Sự khác nhau giữa quá trình cân bằng và không cân bằng có thể minh họa bằng ví dụ giãn nở hoặc nén khí đẳng nhiệt.

Giả thiết có một khí chứa trong một xi lanh có thể tích V_1 và áp suất P_1 tương ứng với trọng lượng các quả cân bằng nhau đặt trên $1cm^2$ của pitông. Xilanh đặt trong máy điều nhiệt để giữ nhiệt độ không đổi. Quá trình giãn nở được thực hiện bằng cách cất đi lần lượt từng quả cân. Nếu biểu diễn quá trình giãn nở trên đồ thị P – V thì đường biểu diễn sẽ là đường bậc thang, và quả cân có trọng lượng càng lớn thì đường bậc thang



Hình 3–1. Đồ thị biểu diễn quá trình giãn nở (nén) không cân bằng (a), (b) và cân bằng (c)

càng thưa (hình 3.1a), trái lại nếu trọng lượng của mỗi quả cân càng bé thì đường bậc thang càng nhật (hình 3.1b). Trong trường hợp giới hạn, nếu quả cân có trọng lượng vô cùng bé thì đường biểu diễn là một đường liên tục (hình 3.1c).

Quá trình nén đẳng nhiệt cũng tương tự như trên nhưng theo chiều ngược lại.

Hình (a) và (b) mô tả quá trình không cân bằng, hình (c) mô tả quá trình cân bằng. Công giãn nở do hệ thực hiện $A = \sum P_i \Delta V_i$ (bằng diện tích tạo bởi đường bậc thang giãn nở và trục hoành từ V_1 đến V_2) trong quá trình giãn nở không cân bằng rõ ràng là nhỏ hơn công $A_{max} = \int PdV$ trong quá trình giãn nở cân bằng. Nếu trong quá trình không cân bằng đường đi và đường về khác nhau thì trong quá trình cân bằng đường đi và đường về trùng nhau. Qua ví dụ trên ta có thể nêu lên một số tiêu chuẩn của quá trình cân bằng.

1. Lực ngoài tác dụng lên hệ luôn luôn bằng (hoặc chênh nhau một đại lượng vô cùng bé) lực mà hệ chống lại lực ngoài (lực ở đây có thể là áp suất, điện trường v.v... tùy thuộc vào bản chất của quá trình được khảo sát).

2. Hệ sản ra công cực đại (công không bị mất đi, ví dụ biến thành nhiệt do ma sát).

3. Quá trình xảy ra với tốc độ vô cùng chậm.

4. Đường đi và đường về của quá trình trùng nhau (ví dụ đường P – V trên hình 3.1c).

5. Nhiệt độ của hệ luôn luôn bằng (hoặc chênh nhau một đại lượng vô cùng bé) nhiệt độ của môi trường. Trong ví dụ trên, nếu quá trình là không cân bằng thì một phần công giãn nở sẽ biến thành nhiệt ma sát, do đó hệ sẽ nóng hơn môi trường.

Quá trình theo đúng các tiêu chuẩn trên đây (và chính xác hơn – nếu xảy ra trong hệ cô lập) thì còn được gọi là *quá trình thuận nghịch* và có thể định nghĩa một cách khác : một quá trình được gọi là thuận nghịch nếu sau quá trình thuận hệ có khả năng trở về trạng thái đầu theo đúng con đường nó đã đi qua mà không để lại một biến đổi nào trong môi trường.

Khái niệm về quá trình thuận nghịch liên quan đến nguyên lí II của nhiệt động học. Vì vậy khái niệm này sẽ được phân tích đầy đủ hơn khi đề cập đến nguyên lí II (xem § 11).

Các quá trình xảy ra trong hệ cô lập, nếu chưa đạt được trạng thái cân bằng thì sớm hay muộn sẽ đạt tới trạng thái cân bằng nhiệt động và sẽ không ra khỏi trạng thái đó. Đây là một tiên đề cơ bản của nhiệt động học. Trong thực tế, đối với bất kì hệ nào cũng thường xảy ra các hiện tượng thăng giáng, làm cho hệ sai lệch khỏi trạng thái cân bằng. Tuy nhiên sự thăng giáng chỉ đáng kể khi số tiểu phân trong hệ là đủ nhỏ. Vật lí thống kê đã chứng minh được rằng đối với hệ có số tiểu phân đủ lớn thì sự thăng giáng có thể bỏ qua.

Trong nhiệt động học, khái niệm cân bằng có ý nghĩa rất quan trọng. Nhiệt động học cổ điển chỉ nghiên cứu các tính chất và các thông số của các hệ cân bằng. Vì vậy, hệ nhiệt động được hiểu chẳng những là hệ vĩ mô, mà còn là hệ ở trạng thái cân bằng nhiệt động. Do đó, nói tới các thông số nhiệt động của một hệ ở trạng thái không cân bằng là không có ý nghĩa.

4. Thông số nhiệt động. Thông số nhiệt động bao gồm thông số trạng thái và thông số quá trình. Những đại lượng vật lí hoặc hóa lí, đặc trưng cho trạng thái như thể tích V, áp suất P, nhiệt độ T, nội năng U, hóa thế μ, v.v... là các thông số trạng thái hay hàm trạng thái. Sự biến thiên của các hàm trạng thái không phụ thuộc vào đường đi

hay cách tiến hành quá trình, mà chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của quá trình.

Các đại lượng vật lí hoặc hóa lí đặc trưng cho quá trình như nhiệt Q, công A là các thông số quá trình.

Các thông số nhiệt động được phân chia thành thông số khuếch độ và thông số cường độ, thông số nội và thông số ngoại.

Thông số khuếch độ là thông số phụ thuộc vào khối lượng và có tính chất cộng tính, ví dụ thể tích V, nội năng U, entropi S, v.v...

Thông số cường độ không phụ thuộc vào khối lượng và không có tính chất cộng tính, ví dụ nhiệt độ T, áp suất P, nồng độ C.

Thông số nội là các thông số được xác định bởi sự chuyển động của tập hợp các tiểu phân và sự phân bố của chúng trong hệ, ví dụ áp suất, nội năng v. v...

Thông số ngoại là các thông số được xác định bởi vị trí của môi trường ngoài bao quanh hệ. Chẳng hạn thể tích khí chứa trong bình phụ thuộc vào kích thước của bình, nên thể tích là thông số ngoại.

5. Năng lượng. Khái niệm năng lượng được dùng rộng rãi trong khoa học và đời sống. Năng lượng là "thước đo" sự chuyển động của vật chất.

Năng lượng luôn luôn gắn với vật chất và không thể tách rời. Không thể có "năng lượng thuần túy" "vận động thuần túy" nghĩa là tách rời vật chất, bởi vì vận động là phương thức tồn tại, là thuộc tính của vật chất, chỉ thông qua sự vận động mà các dạng vật chất biểu hiện được sự tồn tại của mình.

Tương ứng với các hình thức vận động khác nhau của vật chất, tồn tại các dạng khác nhau của năng lượng. Năng lượng của một hệ nằm trong trọng trường bao gồm :

- Động năng E_d ứng với chuyển động cơ học của toàn hệ trong không gian ($E_d = 1/2\ mv^2$).

- Thế năng E_t xác định bởi vị trí của hệ trong trọng trường ($E_t = mgh$).

- Nội năng U bao gồm tổng năng lượng của các tiểu phân tạo nên hệ đó, là một hàm trạng thái của hệ.

Giá trị tuyệt đối của năng lượng không thể xác định được, vì không thể có một trạng thái chuẩn ứng với năng lượng bằng không, tuy nhiên điều này không gây trở ngại gì, vì ta có thể tính toán năng lượng của một hệ so với một mức nào đó mà giá trị năng lượng của nó được chấp nhận bằng không.

Nếu ta chỉ quan tâm tới cấu trúc bên trong của hệ, nghĩa là bỏ qua tác dụng của trọng trường và sự chuyển động cơ học của hệ như một khối thống nhất, nghĩa là không chú ý đến năng lượng ngoài thì năng lượng của hệ chính là *nội năng U* của nó. Đối với một hệ khí, nội năng gồm các thành phần sau đây :

- Năng lượng chuyển động tịnh tiến của các phân tử ;
- Năng lượng electron của các nguyên tử và phân tử ;
- Năng lượng hạt nhân của các nguyên tử.
- Năng lượng dao động của các nguyên tử và các nhóm nguyên tử trong phân tử.
- Năng lượng quay của các phân tử.

Nội năng của một vật thể ở một trạng thái tập hợp nhất định (khí, lỏng hay rắn) là tổng năng lượng tương tác giữa các phân tử, năng lượng bên trong mỗi phân tử và năng lượng chuyển động hỗn loạn của các phân tử. Đối với những hệ gồm nhiều vật thể hoặc nhiều pha được phân chia bởi các bề mặt phân cách thì ngoài nội năng của từng vật thể riêng biệt, nội năng chung của hệ còn bao gồm cả năng lượng tạo ra bề mặt, gọi là *năng lượng bề mặt*.

6. Công và nhiệt. Công và nhiệt là hai hình thức truyền năng lượng từ một hệ này sang một hệ khác, hoặc giữa hệ với môi trường ngoài.

Nếu sự truyền năng lượng từ hệ này sang hệ khác gắn với sự chuyển động của hệ, thì sự truyền đó được thực hiện dưới dạng công. Nếu sự truyền đó có liên quan, ví dụ với sự tăng cường độ của chuyển động phân tử trong hệ nhận năng lượng, thì sự truyền đó được thực hiện dưới dạng nhiệt.

Nhiệt và công không chỉ phụ thuộc vào trạng thái của hệ mà còn phụ thuộc vào tính chất của quá trình. Khác với nội năng, nhiệt và công không phải là những hàm trạng thái của hệ, mà là những hàm của quá trình.

Sự tồn tại của các động cơ nhiệt là bằng chứng hiển nhiên của điều này. Nếu như công chỉ do trạng thái đầu và cuối của hệ quyết định, thì đối với một chu trình bất kì của một động cơ làm việc tuần hoàn công phải bằng không.

Cũng vậy, nhiệt không thể xem là một dạng của năng lượng (nhiệt năng). Ta không thể nói tới lượng dự trữ của nhiệt và công trong vật thể ở một trạng thái nào đó.

Tóm lại, nhiệt và công là những hình thức truyền năng lượng, tuy có thứ nguyên của năng lượng nhưng không phải là hàm trạng thái và không phải là các dạng năng lượng của hệ. Đó là sự giống nhau giữa nhiệt và công. Sự khác nhau giữa chúng là ở chỗ, công là hình thức truyền năng lượng thực hiện bằng sự chuyển động theo một hướng xác định của hệ phân tử, còn nhiệt là hình thức truyền năng lượng liên quan đến sự chuyển động hỗn loạn của các tiểu phân.

Quy ước về dấu đối với công và nhiệt. Trong nhiệt động học công A thường được quy ước mang dấu dương khi hệ sinh công và dấu âm khi hệ nhận công, còn nhiệt lượng Q được quy ước mang dấu dương khi hệ thu nhiệt và dấu âm khi hệ tỏa nhiệt.

Trong nhiệt hóa học, nhiệt lượng thường được kí hiệu là q, còn dấu của nó thì được quy ước ngược lại, nghĩa là q mang dấu dương khi hệ tỏa nhiệt và mang dấu âm khi hệ thu nhiệt. Như vậy ta có $Q = -q$ và $\delta Q = -\delta q$.

7. Vi phân toàn phần và các tính chất của nó. Ở đây ta nêu ra một số biểu thức toán học thường được sử dụng trong nhiệt động học. Nếu một tính chất z nào đó của hệ không phụ thuộc vào đặc tính của quá trình mà hệ thực hiện thì điều đó có nghĩa là biến thiên vô cùng nhỏ dz của tính chất đó là một vi phân toàn phần.

– Vi phân toàn phần có các tính chất sau :

1. Nếu ta có biểu thức :

$$dz = M(x, y)dx + N(x, y)dy \qquad (3.1)$$

trong đó z, M và N đều là hàm của x và y thì dz sẽ là vi phân toàn phần, nếu thỏa mãn điều kiện :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \qquad (3.2)$$

Giả thiết hàm $z = z(x,y)$ là hàm trạng thái, thì vi phân toàn phần của nó có dạng :

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \qquad (3.3)$$

So sánh (3.1) và (3.3), ta suy ra :

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tag{3.4}$$

$$N = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tag{3.5}$$

Tiếp tục lấy đạo hàm của (3.4) theo y và của (3.5) theo x, ta được :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \tag{3.6}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \tag{3.7}$$

nghĩa là

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \tag{3.8}$$

2. Nếu dz là vi phân toàn phần của hàm z(x, y), thì giá trị tích phân của dz chỉ phụ thuộc vào tọa độ của điểm đầu và điểm cuối mà không phụ thuộc vào đường đi :

$$\int_1^2 dz = z_2(x_2, y_2) - z_1(x_1, y_1) \tag{3.9}$$

3. Tích phân của vi phân toàn phần theo đường vòng khép kín là bằng không :

$$\oint dz = 0 \tag{3.10}$$

Ngược lại, nếu tích phân theo đường vòng kín bằng không thì đại lượng dưới dấu tích phân là một vi phân toàn phần.

4. Đa số các quá trình nhiệt động được tiến hành trong những điều kiện mà một thông số không biến đổi, nên trong nhiệt động học, những đạo hàm riêng được sử dụng rộng rãi, chúng liên hệ với nhau theo hệ thức :

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1 \tag{3.11}$$

Hệ thức (3.11), được chứng minh như sau :

Theo (3.3), ta có :

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

Khi z = const hay dz = 0, ta có :

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = 0 \tag{3.12}$$

hay là

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0 \tag{3.13}$$

Nhân hai vế của hệ thức trên với $\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x$ ta được :

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1 \tag{3.14}$$

Hệ thức (3.14) cho phép tính được một đạo hàm riêng bất kì, khi đã biết hai đạo hàm riêng kia và hàm f(x, y, z) = 0 tương ứng.

CHƯƠNG II

NGUYÊN LÍ KHÔNG VÀ NGUYÊN LÍ I CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

§ 4. NGUYÊN LÍ KHÔNG

Thông thường trong các giáo trình nhiệt động học người ta chỉ đề cập đến ba nguyên lí I, II và III, chúng là cơ sở của nhiệt động học. Nhưng để trình bày đầy đủ nội dung của nhiệt động học, ngoài ba nguyên lí trên, cần thiết phải bổ sung thêm nguyên lí về cân bằng nhiệt, do Fauler đưa ra năm 1931, và được gọi là *nguyên lí không*.

Nguyên lí không được phát biểu đơn giản như sau : "*hai hệ nằm trong cân bằng nhiệt với hệ thứ ba, thì chúng nằm trong cân bằng nhiệt với nhau*". Mới nghe qua người ta có thể cho rằng điều này là hiển nhiên và tầm thường nữa. Nhưng thực ra không phải như vậy. Để hiểu rõ nội dung và ý nghĩa khoa học của nguyên lí này, cần lưu ý những điểm sau :

Trước hết phải hiểu rằng các hệ nằm trong cân bằng nhiệt có nghĩa là chúng không trao đổi nhiệt với nhau mặc dù giữa chúng không có vật cách nhiệt.

Thứ hai, không nên áp dụng định luật này, chẳng hạn cho cân bằng hóa học. Thực vậy, NH_3 (hệ I) và HCl (hệ II) có thể nằm trong cân bằng với N_2 (hệ III), nhưng rõ ràng là chúng có thể phản ứng với nhau rất mạnh.

Thứ ba, từ nguyên lí không ta đi tới một tiêu chuẩn để xác định trạng thái cân bằng nhiệt, đó là sự bằng nhau của một tính chất trong hệ mà ta gọi là nhiệt độ. Điều này được chứng minh như sau.

Giả thiết có ba hệ có khả năng trao đổi nhiệt với nhau. Mỗi hệ được đặc trưng bằng một số thông số trạng thái, ví dụ áp suất P và thể tích V. Nếu hai hệ trao đổi nhiệt với nhau, thì các thông số của mỗi hệ sẽ biến đổi. Vì vậy sự thiết lập cân bằng nhiệt giữa hai hệ liên quan đến sự biến đổi của bốn thông số đặc trưng cho trạng thái của chúng. Về mặt toán học, điều đó tương ứng với mối liên hệ hàm số giữa bốn thông số. Ví dụ, đối với hệ I và hệ II nằm trong cân bằng nhiệt ta có hàm số :

$$F(p_1, v_1, p_2, v_2) = 0 \qquad (4.1)$$

Tương tự, nếu hai hệ II và III nằm trong cân bằng nhiệt ta có :

$$G(p_2, v_2, p_3, v_3) = 0 \qquad (4.2)$$

Theo nguyên lí không, thì hệ I và hệ III cũng phải nằm trong cân bằng nhiệt, nghĩa là :

$$H(p_1, v_1, p_3, v_3) = 0 \qquad (4.3)$$

Vì các biến số v_1 và p_1 đều phụ thuộc lẫn nhau, cho nên hệ thức (4.3) phải được rút ra từ hai hệ thức (4.1) và (4.2). Nhưng vì (4.3) không chứa các biến số v_2 và p_2, cho nên phải tồn tại khả năng loại trừ chúng từ (4.1) và (4.2). Nhưng từ hai phương trình người ta chỉ có thể loại trừ 1 biến số. Còn muốn loại trừ cả hai biến số v_2 và p_2 thì giữa chúng phải có mối liên hệ hàm số, ví dụ $y(p_2, v_2)$ trong cả hai phương trình (4.1) và (4.2).

Cũng tương tự như vậy có sự phụ thuộc hàm số $x(p_1, v_1)$ trong 2 phương trình (4.1) và (4.3) và $z(p_3, v_3)$ trong 2 phương trình (4.2) và (4.3). Vì vậy các phương trình (4.1), (4.2) và (4.3) có thể viết dưới dạng.

$$F(x, y) = 0 \qquad (4.4)$$

$$G(y, z) = 0 \qquad (4.5)$$

$$H(x, z) = 0 \qquad (4.6)$$

Về nguyên tắc có thể loại một trong ba biến số từ hai trong ba phương trình trên. Ví dụ ta có thể xác định nghiệm z từ (4.5) và (4.6), và sẽ được : $z = X(x)$ và $z = Y(y)$. Do đó

$$X(x) = Y(y) \tag{4.7}$$

Ở đây x là hàm của p_1 và v_1, còn y là hàm của p_2 và v_2. Như vậy, cần phải tồn tại các hàm $f_1(p_1, v_1)$, $f_2(p_2, v_2)$ mà khi các hệ I và II nằm trong cân bằng nhiệt, thì thỏa mãn hệ thức :

$$f_1(p_1, v_1) = f_2(p_2, v_2) \tag{4.8}$$

Bằng cách lí luận tương tự, với cặp phương trình (4.4) và (4.5) ta đi đến hệ thức :

$$f_1(p_1, v_1) = f_2(p_2, v_2) = f_3(p_3, v_3) \tag{4.9}$$

Hệ thức (4.9) cho phép khẳng định về sự tồn tại của một hàm T nào đó của các biến số của hệ :

$$T = T(P, V) \tag{4.10}$$

có tính chất là khi hai hệ bất kì nằm trong cân bằng nhiệt thì chúng được đặc trưng bằng một giá trị như nhau của hàm đó. Hàm đó mô tả hệ nhiệt động theo quan điểm "nóng - lạnh" và được gọi là *nhiệt độ*. Khái niệm về nhiệt độ của một hệ cân bằng được thiết lập như vậy.

Ngoài ra nguyên lí không còn cho phép khẳng định sự tồn tại của phương trình trạng thái, vì phương trình (4.10) tương đương với phương trình :

$$F(P, V, T) = 0 \tag{4.11}$$

Tuy nhiên sự khảo sát thuần túy nhiệt động học không có khả năng xác định dạng cụ thể của hàm này. Để tìm ra phương trình trạng thái phải dựa vào các dữ kiện thực nghiệm hoặc kết quả nghiên cứu lí thuyết về tương tác giữa các phân tử trong hệ khảo sát.

§ 5. NGUYÊN LÍ I CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

Nguyên lí I của nhiệt động học là một dạng của định luật bảo toàn và biến đổi năng lượng. Người ta còn nói nội dung của nguyên lí I là sự áp dụng định luật bảo toàn và biến đổi năng lượng vào các hệ vĩ mô có liên quan đến sự trao đổi công và nhiệt với môi trường ngoài.

Định luật bảo toàn và biến đổi năng lượng được phát biểu dưới các dạng tương đương sau đây :

"*Năng lượng không thể tự sinh ra và cũng không thể tự biến mất*", (không thể tồn tại động cơ vĩnh cửu (perpetuum mobile) loại một).

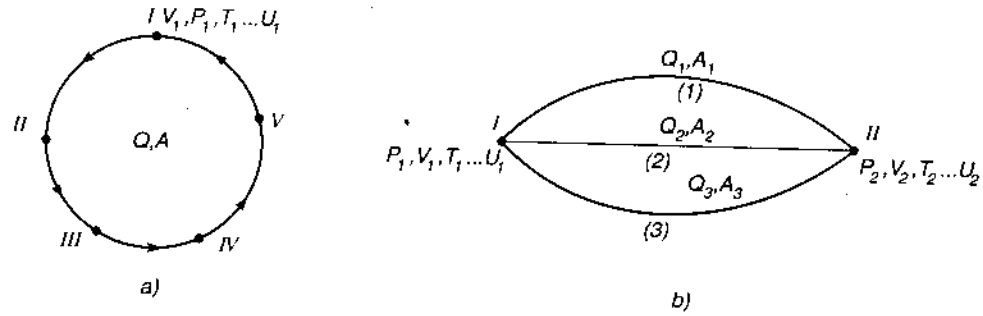
"*Trong hệ cô lập bất kì, năng lượng chung luôn luôn được bảo toàn*". Ngoài ra còn có một dạng nữa của định luật bảo toàn và biến đổi năng lượng gọi là *nguyên lí I* thường được sử dụng trong nhiệt động học. Định luật này được xây dựng, trước hết dựa trên cơ sở của mối liên hệ giữa nhiệt lượng và công mà hệ nghiên cứu hấp thụ và thực hiện. Như chúng ta đã biết nhiệt lượng Q được quy ước mang dấu dương (+Q), khi hệ nhận nhiệt hay hấp thụ nhiệt, và mang dấu âm (-Q) khi hệ tỏa nhiệt hay giải phóng nhiệt. Đại lượng δQ biểu diễn một nguyên tố nhiệt lượng (kí hiệu δ biểu diễn vi phân của một hàm quá trình (δQ, δA) khác với kí hiệu d biểu diễn vi phân của một hàm trạng thái (ví dụ dU)). Trong quá trình biến đổi, hệ cũng có thể phải chống lại một lực ngoài nào đó, nghĩa là hệ thực hiện một công A. Trong nhiệt động học, công do hệ thực hiện chống lại lực ngoài được kí hiệu là +A còn công do lực ngoài thực hiện và hệ nhận thì được kí hiệu là -A, đại lượng δA là một nguyên tố công.

Giả thiết có một hệ nhiệt động thực hiện một quá trình kín hay chu trình (hình 5.1a) trong đó hệ nhận một lượng nhiệt $Q \left(= \oint \delta Q \right)$ và thực hiện một công $A \left(= \oint \delta A \right)$. Vì trong hệ không có gì biến đổi, nên theo định luật bảo toàn năng lượng ta có :

$$J\oint \delta Q = \oint \delta A \tag{5.1}$$

hay

$$JQ = A \tag{5.2}$$



Hình 5–1. Biểu diễn các quá trình để thiết lập nguyên lí I.

Hệ số J phản ánh sự tương đương giữa nhiệt và công, được gọi là đương lượng cơ học của nhiệt. Nếu Q biểu diễn bằng đơn vị cal (nhiệt hóa học) và A biểu diễn bằng đơn vị jun thì J = 4,1840 jun/cal, nghĩa là 1cal (nhiệt hóa học) tương đương với 4,1840 jun, hoặc ngược lại :

$$1\text{jun} = \frac{1}{4,1840} = 0,2390 \text{ cal (nhiệt hóa học)}$$

Nếu Q và A được biểu diễn bằng cùng một loại đơn vị năng lượng, thì các hệ thức (5.1) và (5.2) có dạng đơn giản hơn :

$$\oint \delta Q = \oint \delta A \text{ hay } \oint \delta Q - \oint \delta A = 0 \tag{5.2'}$$

và

$$Q = A \text{ hay } Q - A = 0 \tag{5.2''}$$

Các hệ thức (5.1 – 5.2') biểu diễn định luật bảo toàn năng lượng trong một trường hợp riêng biệt, nhưng rất quan trọng, đó là trường hợp chuyển hóa giữa nhiệt và công.

Bây giờ ta tưởng tượng hệ thực hiện một quá trình hở, ví dụ từ trạng thái I đến trạng thái II theo đường (1) trên hình (5.1b), trong đó hệ nhận một lượng nhiệt Q và thực hiện một công A. Trong trường hợp này, trong hệ có thể xảy ra một số biến đổi nào đó, vì vậy lượng nhiệt và công không bằng nhau, nghĩa là :

$$Q_1 \neq A_1 \tag{5.3}$$

Sau đó ta giả thiết hệ chuyển về trạng thái I ban đầu theo đường (2), trong đó hệ nhận lượng nhiệt Q_2 và thực hiện công A_2, ta lại có :

$$Q_1 \neq A_2 \tag{5.4}$$

Tổng hợp hai quá trình (1) và (2) là quá trình vòng I → II → I do đó tương tự (5.2) ta có thể viết :

$$Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2 \tag{5.5}$$

hoặc

$$Q_1 - A_1 = Q_2 - A_2 \tag{5.6}$$

Nếu tưởng tượng hệ thực hiện một chu trình khác, chuyển từ trạng thái I đến trạng thái II theo đường (1) gắn với Q_1 và A_1, rồi quay lại trạng thái ban đầu theo đường (3) bằng cách nhận lượng nhiệt Q_3 và thực hiện công A_3, trong trường hợp này ta cũng có hệ thức :

$$Q_1 - A_1 = Q_3 - A_3 \tag{5.6'}$$

Với cách làm tương tự, ta có thể chuyển hệ từ trạng thái I đến trạng thái II theo đường (1) và đưa hệ trở về trạng thái I ban đầu theo các đường (4), (5)... bất kì, trong trường hợp này ta có các hệ thức :

$$Q_2 - A_2 = Q_3 - A_3 = Q_4 - A_4 = \ldots = Q_i - A_i = (Q_1 - A_1) = \text{const} \qquad (5.7)$$

Như vậy đối với các quá trình cùng xuất phát từ trạng thái đầu như nhau và cùng đi đến trạng thái cuối như nhau, thì hiệu số giữa lượng nhiệt mà hệ nhận và lượng công do hệ thực hiện là một đại lượng không đổi và không phụ thuộc đường đi. Nói một cách khác, đối với một quá trình bất kì (trừ chu trình), khi hệ chỉ trao đổi năng lượng với môi trường ngoài dưới dạng nhiệt Q và công A, hiệu số Q – A chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ, mà không phụ thuộc vào đường đi. Nhưng chúng ta biết chỉ có sự biến đổi của các hàm trạng thái mới không phụ thuộc đường đi, khi hệ chuyển từ trạng thái này đến trạng thái khác. Do đó, đại lượng (Q – A) phải bằng biến thiên của một hàm trạng thái nào đó, Ta gọi hàm đó là *nội năng* kí hiệu U. Như vậy đối với mỗi trạng thái của một hệ nhiệt động, bên cạnh các giá trị xác định của thể tích, áp suất, nhiệt độ, v.v... còn có giá trị nội năng U xác định. Nội năng U_1 đặc trưng cho trạng thái I và U_2 – trạng thái II. Vì vậy ta có thể viết :

$$Q_1 - A_1 = U_2 - U_1 \qquad (5.8)$$

hoặc

$$Q - A = \Delta U = U_2 - U_1 \qquad (5.9)$$

Hệ thức (5.9) là biểu thức toán học của nguyên lí I nhiệt động học. Nếu viết hệ thức (5.9) dưới dạng :

$$Q = \Delta U + A \qquad (5.10)$$

thì nguyên lí I có thể phát biểu như sau :

Lượng nhiệt do hệ hấp thụ được dùng để tăng nội năng của hệ và để thực hiện công chống lại lực ngoài.

Phương trình (5.10) có thể viết dưới dạng

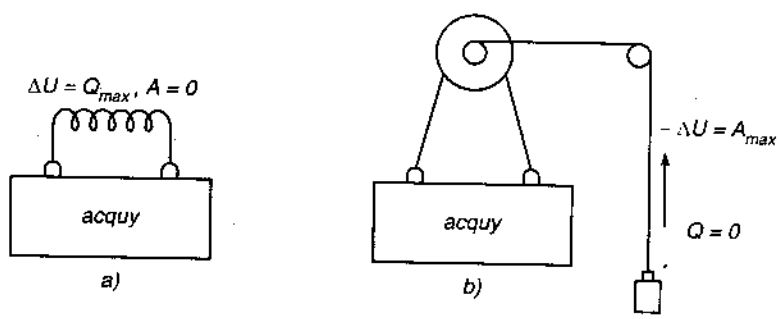
$$-\Delta U = -Q + A \qquad (5.11)$$

nghĩa là độ giảm nội năng của hệ chính bằng lượng nhiệt mà hệ giải phóng và công do hệ thực hiện.

Có thể lấy ví dụ cụ thể sau đây để minh họa điều này. Giả sử có một acquy điện nằm ở 2 trạng thái :

Trạng thái I – tích điện, nội năng U_1, trạng thái II – đã phóng điện, nội năng U_2.

Ta có $U_1 > U_2$ và $U_2 - U_1 = \Delta U < 0$. Có thể tưởng tượng quá trình phóng điện, chuyển hệ từ trạng thái I sang trạng thái II, bằng hai cách khác nhau.



Hình 5–2. Sơ đồ minh họa nguyên lí I

Cách thứ nhất, nối hai cực của acquy bằng một dây điện trở, điện năng sẽ chuyển hoàn toàn thành nhiệt với lượng lớn nhất Q_{max} :

$$-\Delta U = -Q_{max} \qquad (5.12)$$

Ở đây hệ không thực hiện công nào cả, nghĩa là

$$A = 0$$

Cách thứ hai, nối acquy với một động cơ điện và dùng hệ thống ròng rọc để nâng cao một vật hoặc thực hiện một công khác. Nếu các bộ phận làm việc đủ chậm để cho

lượng nhiệt tỏa ra ngoài do ma sát là không đáng kể, nghĩa là Q = 0, thì công được thực hiện sẽ có giá trị lớn nhất (A_{max}).

$$-\Delta U = A_{max} \tag{5.13}$$

Điều đáng lưu ý trong ví dụ trên là đại lượng $\Delta U = U_2 - U_1$ biểu diễn sự biến thiên nội năng của hệ không phụ thuộc vào đường đi hay cách tiến hành quá trình, mà chỉ phụ thuộc trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ ứng với các giá trị nội năng U_1 và U_2. Trong khi đó, nhiệt lượng Q và công A thì trực tiếp gắn với cách tiến hành hay đường đi của quá trình, chúng không phải là các tính chất của hệ, nghĩa là không thể gắn một lượng nhiệt hay một công nào đó cho một trạng thái cho sẵn của hệ.

Giữa hai trường hợp giới hạn trên đây thể hiện bằng hai phương trình (5.12) và (5.13) có thể có rất nhiều các trường hợp trung gian, trong đó hệ vừa sinh công vừa tỏa nhiệt ; các quá trình đó phải thỏa mãn phương trình (5.11).

$$-\Delta U = -Q + A \tag{5.14}$$

Tuy nhiên, ở đây không loại trừ khả năng là có thể tạo ra những điều kiện để cho nhiệt lượng do hệ hấp thụ hoặc giải phóng bằng một biến thiên của một tính chất của hệ, và do đó, không phụ thuộc đường đi. Trường hợp đặc biệt và quan trọng này sẽ được nghiên cứu tỉ mỉ trong phần nhiệt hóa học.

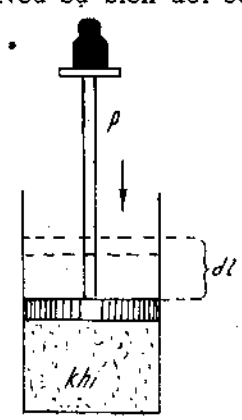
Nếu sự biến đổi của hệ là vô cùng nhỏ thì biểu thức của nguyên lí thứ nhất có dạng :

$$\delta Q = dU + \delta A$$

Nhiệt động học cổ điển không đi sâu vào nội dung của khái niệm nội năng, nó không xác định được giá trị tuyệt đối của nội năng, mà chỉ tính được biến thiên của nội năng giữa hai trạng thái của hệ ($\Delta U = U_2 - U_1$).

Về công, trong nhiệt động học, thường gặp các dạng sau đây :

Khi thực hiện quá trình, hệ phải chống lại các lực ngoài, phổ biến nhất là áp suất ngoài. Khi đó công mà hệ thực hiện liên quan đến sự tăng thể tích của hệ. Ví dụ ta có khí chứa trong một xi lanh được giữ kín bởi 1 pít tông. Áp suất trong xi lanh là P. Giả sử do đốt nóng, khí dãn nở và pít tông dịch chuyển một đoạn dl (hình 5.3). Nếu S là tiết diện xi lanh thì lực tác dụng lên xi lanh là PS, và nguyên tố công có giá trị



Hình 5–3. Sơ đồ để tính công giãn nở
A = PSdl = PdV

$$\delta A_1 = PSdl = PdV \tag{5.15}$$

nghĩa là bằng tích của áp suất và biến thiên thể tích. Khi thể tích biến đổi từ V_1 đến V_2 thì công do hệ thực hiện là :

$$A_1 = \int_1^2 \delta A_1 = \int_1^2 PdV \tag{5–16}$$

Tích phân này có thể tính được nếu biết sự phụ thuộc của áp suất vào thể tích.

Nói chung áp suất không phải là lực duy nhất tác dụng lên hệ. Chẳng hạn hệ có thể chịu tác dụng của sức căng bề mặt σ. Trong trường hợp này công gắn liền với sự biến đổi bề mặt của hệ, nghĩa là :

$$\delta A_2 = \sigma dS \tag{5.17}$$

Dạng công này đóng vai trò quan trọng đối với các hệ keo và hệ phân tán khi diện tích riêng và khả năng biến đổi của chúng rất lớn.

Hệ cũng có thể chịu tác dụng của lực điện khi có mặt hiệu điện thế E. Công điện bằng tích của hiệu điện thế E và lượng điện truyền qua $d\eta$, nghĩa là :

$$\delta A_3 = Ed\eta \tag{5.18}$$

Ở dạng chung, ta có thể biểu diễn công của một hệ nhiệt động bằng tích của lực khái quát X và biến thiên của tọa độ khái quát dx. Như vậy, nói chung công của hệ là một đại lượng phức tạp có thể biểu diễn bằng hệ thức :

$$\delta A = \sum X_i \, dx_i = PdV + Ed\eta + \sigma dS + ... \qquad (5.19)$$

Ở đây mỗi số hạng là tích của một thông số cường độ và biến thiên của thông số khuếch độ tương ứng.

Để đơn giản hóa cách trình bày, chúng ta giả thiết hệ chỉ chịu tác dụng của áp suất ngoài, còn các lực khác coi như không có. Khi đó nguyên tố công của hệ có dạng A = PdV, và biểu thức của nguyên lí I (5.14) có dạng :

$$\delta Q = dU + PdV \qquad (5.20)$$

Dựa vào hệ thức (5.20), ta có thể chứng minh được rằng nhiệt lượng Q không phải là hàm trạng thái, mà là hàm của quá trình .

Thực vậy, ta có : $\delta Q = dU + PdV$

Coi $U = f(P, V)$, thì : $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV \qquad (5.21)$

Khi đó : $\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_v dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + P\right] dV \qquad (5.22)$

Nếu δQ là một vi phân toàn phần thì phải thỏa mãn đẳng thức

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_v\right]_p = \frac{\partial}{\partial P}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + P\right]_v \qquad (5.23)$$

hoặc $$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial P} = \frac{\partial^2 U}{\partial P \partial V} + 1.$$

Đẳng thức trên là vô lí, do đó δQ không phải là vi phân toàn phần và Q không phải là hàm trạng thái.

Trước khi kết thúc phần này chúng ta cần lưu ý rằng nguyên lí I của nhiệt động học chỉ xét sự chuyển hóa tương đương giữa các dạng năng lượng dựa trên cơ sở của định luật bảo toàn và biến đổi năng lượng, nghĩa là chỉ xét sự trao đổi năng lượng giữa hệ và môi trường dưới dạng nhiệt và công. Điều này chỉ đúng đối với các hệ kín. Đối với các hệ nhiệt động, nếu ngoài sự trao đổi năng lượng còn có sự trao đổi chất với môi trường thì biểu thức của nguyên lí I có thể viết dưới dạng :

$$\delta Q = dU + PdV + dZ \qquad (5.24)$$

trong đó dZ là biến thiên năng lượng ứng với sự thay đổi khối lượng của hệ. Nếu muốn giữ nguyên dạng của biểu thức (5.20) thì ta phải hiểu dU bao gồm cả biến thiên năng lượng do sự thay đổi khối lượng của hệ. Biểu thức (5.24) của nguyên lí I có thể áp dụng cho các quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch.

§ 6. ỨNG DỤNG CỦA NGUYÊN LÍ I

1. Nhiệt dung : Nhiệt dung là một trong những đại lượng cơ bản và quan trọng đặc trưng về mặt nhiệt động cho các chất và các quá trình, đó là một đối tượng nghiên cứu của nhiệt động học nói chung và nhiệt hóa học nói riêng.

a) Định nghĩa: Ta hãy xét sự thay đổi trạng thái nhiệt động của một hệ đồng thể khi nhận nhiệt, ví dụ khi được đốt nóng, nhưng không dẫn đến sự thay đổi trạng thái tập hợp và không xảy ra phản ứng hóa học làm thay đổi thành phần của hệ.

Theo nguyên lí I của nhiệt động học ta có :

$$\delta Q = dU + \delta A \qquad (6.1)$$

Chia hai vế cho dT, ta được

$$\frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{\delta A}{dT} \tag{6.2}$$

Đại lượng $\frac{\delta Q}{dT} = C$ được gọi là *nhiệt dung* của hệ.

Vậy nhiệt dung là tỉ số giữa lượng nhiệt cung cấp cho hệ và sự biến đổi tương ứng nhiệt độ của hệ. Nói cách khác, nhiệt dung là lượng nhiệt cần thiết để làm thay đổi nhiệt độ của hệ một đại lượng bằng một độ (1°).

Vì nhiệt lượng δQ phụ thuộc vào đặc tính của quá trình, nên nhiệt dung C của hệ cũng phụ thuộc vào những điều kiện tiến hành quá trình.

Giá trị của nhiệt dung có thể biến thiên từ $-\infty$ đến $+\infty$. Khi hệ nhận nhiệt ($\delta Q > 0$) và giãn nở đẳng nhiệt ($dT = 0$), thì $C = +\infty$.

Ngược lại, khi hệ tỏa nhiệt ra ngoài ($\delta Q < 0$), và bị nén đẳng nhiệt thì $C = -\infty$. Vì vậy, để xác định một cách đơn giá nhiệt dung, cần phải quy định điều kiện mà hệ trao đổi nhiệt.

Hai điều kiện thường được quy định trong thực tế là đẳng áp và đẳng tích.

Nếu hệ nhận nhiệt trong điều kiện áp suất không đổi, ta có nhiệt dung đẳng áp :

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p \tag{6.3}$$

Nếu hệ nhận nhiệt trong điều kiện thể tích không đổi, ta có nhiệt dung đẳng tích :

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_v \tag{6.4}$$

Nhiệt dung đẳng áp C_p hoặc nhiệt dung đẳng tích C_v là lượng nhiệt cần thiết phải cung cấp để nhiệt độ của hệ tăng lên một độ (1°), trong điều kiện đẳng áp hoặc đẳng tích. Lượng nhiệt thường được biểu diễn bằng đơn vị calo hoặc jun. Trong nhiệt hóa học 1cal = 4,1840J.

C_p và C_v là những đại lượng có ý nghĩa quan trọng trong nhiệt động học. Nếu hệ nhận nhiệt ở áp suất không đổi thì $\delta A = pdV$, khi đó

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{6.5}$$

Đặt $H = U + pV$, ta có :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{6.6}$$

Nếu hệ nhận nhiệt khi thể tích không đổi, nghĩa là $\delta A = 0$, thì :

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \tag{6.7}$$

Đối với một hệ bất kì ta luôn luôn có $C_p > C_v$ vì ở điều kiện áp suất không đổi lượng nhiệt lấy vào chẳng những được dùng để đốt nóng hệ mà còn để sinh công giãn nở. Ta có :

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \tag{6.8}$$

Đối với các chất rắn và đa số các chất lỏng ở điều kiện bình thường công giãn nở có thể xem là không đáng kể, do đó $C_p \approx C_v$. Đối với các chất khí, sự khác nhau giữa C_p và C_v không thể bỏ qua được.

Đối với khí lí tưởng, nếu C_p và C_v là nhiệt dung phân tử (lượng nhiệt cần thiết để nâng một mol khí lên một độ), thì :

$$\overline{C}_p - \overline{C}_v = R \tag{6.9}$$

Điều này, có thể chứng minh như sau :

$C_p = C_v$ + công giãn nở, mà công giãn nở của một mol khí lí tưởng khi nhiệt độ tăng lên một độ chính bằng R (vì PV = RT).

Mặt khác, nội năng của khí lí tưởng không phụ thuộc vào thể tích hoặc áp suất. (Khí lí tưởng là khí tưởng tượng trong đó lực tương tác giữa các phân tử bằng không, khi thay đổi áp suất hoặc thể tích, nghĩa là khi thay đổi khoảng cách giữa các phân tử thì nội năng không bị ảnh hưởng).

Vì vậy : $$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

Do đó $$C_p - C_v = P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = P.\frac{R}{P} = R$$

(PV = RT nên $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{P}$)

R là *hằng số khí*. Giá trị của R phụ thuộc vào đơn vị được sử dụng

Từ công thức $R = \frac{PV}{nT}$, nếu :

n = 1 mol khí.

P = 1 atm

$\left.\begin{array}{l} T = 273{,}15K \\ V = 22{,}4129l \end{array}\right\}$ $R = \frac{1.22{,}4129}{1.273{,}15} = 0{,}082054l.atm.K^{-1}.mol^{-1}$

$= 82{,}054cm^3.atm.K^{-1}.mol^{-1}$

$\left.\begin{array}{l} n = 1 \text{ mol khí} \\ p = 1{,}01325 . 10^6 \text{ din . cm}^{-2} \\ T = 273{,}15K \\ V = 22413cm^3 \end{array}\right\}$ $R = \frac{1{,}01325.10^6.22413}{1.273{,}15} =$

$= 8{,}3143 . 10^7 \text{ ec . mol}^{-1} . K^{-1}$

$= 8{,}3143 \text{ J . mol}^{-1} . K^{-1}$

Nếu biểu diễn R bằng đơn vị cal (nhiệt hóa học) thì

và $$R = \frac{8{,}3143}{4{,}1840} = 1{,}9872cal.K^{-1}.mol^{-1}$$

Giá trị của nhiệt dung phụ thuộc vào đơn vị khối lượng. Nhiệt dung của một mol chất được gọi là nhiệt dung mol (phân tử hoặc nguyên tử) và có thứ nguyên $cal.mol^{-1}.K^{-1}$. Nhiệt dung của một gam chất được gọi là tỉ nhiệt.

Nhiệt dung trung bình và nhiệt dung thực. Nhiệt dung trung bình $\overline{C}_p(\overline{C}_v)$ là nhiệt dung trong một khoảng nhiệt độ nhất định được xác định theo công thức :

$$Q_p = m\overline{C}_p(T_2 - T_1) \qquad (6.10)$$

hoặc $$Q_v = m\overline{C}_v(T_2 - T_1) \qquad (6.11)$$

Trong đó Q_p hay Q_v là lượng nhiệt cần thiết để chuyển hệ có khối lượng m từ nhiệt độ T_1 đến T_2.

Nhiệt dung thực C_p (C_v) là giới hạn của nhiệt dung trung bình, khi hiệu số $(T_2 - T_1)$ tiến tới giá trị vô cùng bé. Ta có :

$$Q_p = m\overline{C}_p(T_2 - T_1) = m\int_{T_1}^{T_2} C_p\,dT$$

Suy ra : $$\overline{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \qquad (6.12)$$

b) Sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ : Nhiệt dung Cp và Cv là các hàm trạng thái và phụ thuộc nhiệt độ. Sự phụ thuộc này có thể xác định trực tiếp bằng thực nghiệm hoặc bằng tính toán dựa vào vật lí thống kê chứ không thể dựa vào nhiệt động học. Vì vậy lí thuyết nhiệt dung sẽ được trình bày ở chương X (nhiệt động học thống kê), ở đây chỉ nêu lên một số hệ thức kinh nghiệm, biểu diễn sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ. Các giá trị thực nghiệm của nhiệt dung ở các nhiệt độ khác nhau thường được biểu diễn dưới dạng các hàm lũy thừa sau đây :

$$C_p = a + bT + cT^2 + ... \qquad (6.13)$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + c' T^{-2} \qquad (6.14)$$

$$C_p = a + bT + c' T^{-2} \qquad (6.15)$$

ở đây a, b, c, c' là các hằng số. Đối với cùng một chất, giá trị của hằng số a (hoặc b, c...) trong các phương trình khác nhau là khác nhau. Vì vậy trong các phép tính có liên quan đến nhiệt dung cần sử dụng một dạng phương trình đối với các chất khác nhau. Giá trị a trong các phương trình trên không có nghĩa là C_p ở T = 0 K, bởi vì các phương trình thực nghiệm này chỉ được áp dụng trong một khoảng nhiệt độ nhất định, thường từ 298 K trở lên.

Bảng 6.1. Công thức tính nhiệt dung ($cal.mol^{-1}.K^{-1}$) của một số chất ở áp suất P = 1atm.

Chất khí (T = 298 - 2000K)

$H_2 : C_p^o = 6,52 + 0,78 . 10^{-3} T + 0,36 . 10^5 T^{-2}$

$O_2 : C_p^o = 7,16 + 1,00 . 10^{-3} T + 0,40 . 10^5 T^{-2}$

$N_2 : C_p^o = 6,83 + 0,90 . 10^{-3} T - 0,12 . 10^5 T^{-2}$

$CO : C_p^o = 6,79 + 0,98 . 10^{-3} T - 0,11 . 10^5 T^{-2}$

$F_2 : C_p^o = 8,26 + 0,60 . 10^{-3} T - 0,84 . 10^5 T^{-2}$

$Cl_2 : C_p^o = 8,85 + 0,16 . 10^{-3} T - 0,68 . 10^5 T^{-2}$

$Br_2 : C_p^o = 8,92 + 0,12 . 10^{-3} T - 0,30 . 10^5 T^{-2}$

$I_2 : C_p^o = 8,94 + 0,14 . 10^{-3} T - 0,17 . 10^5 T^{-2}$

$CO_2 : C_p^o = 10,57 + 2,10 . 10^{-3} T - 2,06 . 10^5 T^{-2}$

$H_2O : C_p^o = 7,0 + 2,46 . 10^{-3} T$

$H_2S : C_p^o = 7,81 + 2,96 . 10^{-3} T - 0,46 . 10^5 T^{-2}$

$CH_4 : C_p^o = 5,65 + 11,44 . 10^{-3} T - 0,46 . 10^5 T^{-2}$

$NH_3 : C_p^o = 7,11 + 6,00 . 10^{-3} T - 0,37 . 10^5 T^{-2}$

$C_2H_2 : C_p^o = 12,13 + 3,84 . 10^{-3} T - 2,46 . 10^5 T^{-2}$

Chất lỏng (từ T_{nc} - T_s)

I_2 : $C_p^o = 19,20$

H_2O : $C_p^o = 18,04$

NaCl : $C_p^o = 16,0$

$C_{10}H_8$: $C_p^o = 19,0 + 97,4 \quad 10^{-3}T$

Chất rắn (từ 298K - T_{nc})

Al : $C_p^o = 2,94 + 2,96 \cdot 10^{-3}T$

Cu : $C_p^o = 5,41 + 1,50 \cdot 10^{-3}T$

I_2 : $C_p^o = 9,59 + 11,90 \cdot 10^{-3}T$

Na : $C_p^o = 10,98 + 3,90 \cdot 10^{-3}T$

$C_{10}H_8$: $C_p^o = -27,7 + 224 \cdot 10^{-3}T$

2. Công giãn nở và nén khí lí tưởng trong các quá trình cơ bản của nhiệt động học :

a) Quá trình đẳng nhiệt : Ta hãy xét quá trình giãn nở và nén khí tiến hành ở nhiệt độ không đổi. Ví dụ, có một hệ gồm một xi lanh chứa khí được đậy kín bằng một pít tông chuyển động không có ma sát đặt trong một máy điều nhiệt (hình 6.1). Giữa khí và máy điều nhiệt có sự trao đổi nhiệt nhanh nhờ tính dẫn nhiệt tốt của vật liệu làm xilanh. Để giãn nở khí ở nhiệt độ không đổi, ta phải giảm áp suất ngoài, chẳng hạn bằng cách lấy đi từng hạt một lượng cát đặt trên pít tông. Kết quả là khí giãn nở rất chậm ở nhiệt độ không đổi, áp suất giảm liên tục và tỉ lệ nghịch với thể tích theo hệ thức $p = \frac{nRT}{V}$.

Ta có : $\delta A = PdV$

$$A = \int_1^2 PdV = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = nRT\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (6.16)$$

hoặc

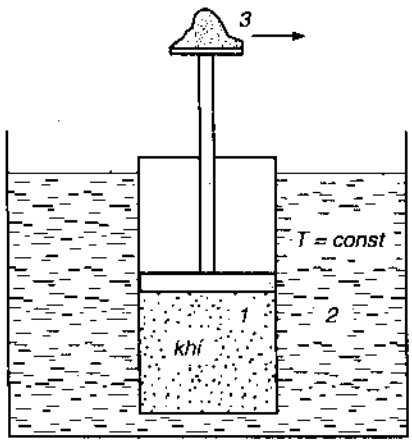
$$A = nRT\ln\frac{P_1}{P_2} \qquad (6.17)$$

Như vậy, công giãn nở khí lí tưởng tỉ lệ thuận với nhiệt độ tuyệt đối và được xác định bởi tỉ lệ thể tích cuối và thể tích đầu hoặc áp suất đầu và áp suất cuối.

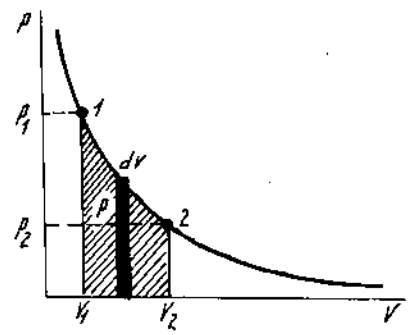
Trong hệ tọa độ P -. V, công giãn nở đẳng nhiệt được biểu diễn bằng diện tích gạch chéo trên hình (6.2).

Đối với khí lí tưởng, nội năng chỉ phụ thuộc nhiệt độ mà không phụ thuộc áp suất và thể tích. Vì vậy, trong quá trình giãn nở đẳng nhiệt khí lí tưởng, nội năng của nó không thay đổi ($\Delta U = 0$), nên ta có :

$$Q_T = A_T \qquad (6.18)$$



Hình 6–1. Sơ đồ để tính công giãn nở đẳng nhiệt.
1. Xilanh chứa khí ; 2. Bình điều nhiệt ;
3. Trọng lượng cân bằng với áp suất.



Hình 6–2. Biểu diễn bằng đồ thị công giãn nở đẳng nhiệt khí lí tưởng (diện tích gạch chéo)

nghĩa là để thực hiện công trong điều kiện đẳng nhiệt, khí phải hấp thụ một lượng nhiệt tương đương từ máy điều nhiệt.

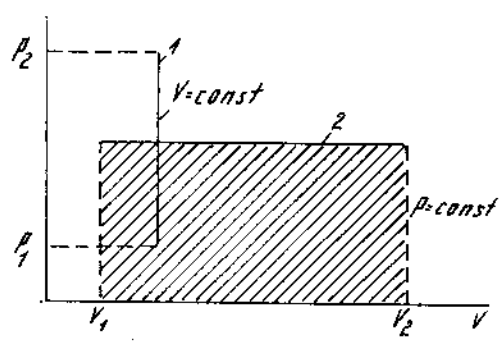
Khi giãn nở khí trong chân không, hệ không thực hiện công (A = 0), vì không phải chống lại ngoại lực nào cả.

b) *Quá trình đẳng tích* là quá trình biến đổi áp suất trong điều kiện thể tích không đổi (V = const). Trên đồ thị P – V nó được biểu diễn bằng một đoạn thẳng đứng (hình 6.3).

Để thực hiện quá trình này cần phải đốt nóng khí : giữ pít tông ở vị trí cố định và chuyển toàn bộ xi lanh từ máy điều nhiệt này sang máy điều nhiệt khác có nhiệt độ tăng dần. Trong quá trình đẳng tích công $\delta A = PdV = 0$, do đó

$$\delta Q_v = dU$$

hoặc $$Q_v = \Delta U \qquad (6.19)$$



Hình 6–3. Sơ đồ biểu diễn công đẳng tích (1) và đẳng áp (2)

nghĩa là toàn bộ lượng nhiệt mà khí hấp thụ trong quá trình đẳng tích được dùng để tăng nội năng của nó.

c) *Quá trình đẳng áp*. Cũng lấy ví dụ xi lanh chứa khí được giữ ở áp suất p bởi một pít tông không có ma sát như trên. Nhưng bây giờ cho khí giãn nở đẳng áp bằng cách chuyển hệ qua hàng dãy các máy điều nhiệt có nhiệt độ tăng dần. Khí sẽ nhận nhiệt và tự giãn nở từ thể tích V_1 đến V_2 ở áp suất không đổi. Quá trình được biểu diễn bằng đoạn thẳng 2 song song với trục hoành trên hình (6.3). Công do khí thực hiện có giá trị :

$$A_p = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1) \qquad (6.20)$$

Ở đây V_1, V_2 là thể tích của khí trước và sau khi giãn nở đẳng áp. Giá trị công được biểu diễn bằng diện tích gạch chéo trên hình (6.3). Đối với khí lí tưởng, ta có :

$V_2 = \frac{nRT_2}{P}$ và $V_1 = \frac{nRT_1}{P_1}$, do đó kết hợp với công thức (6.20), ta được :

$$A_p = nR\,(T_2 - T_1) \qquad (6.21)$$

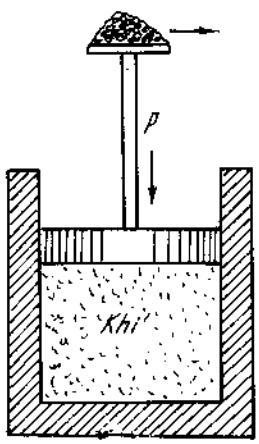
Như vậy công trong quá trình đẳng áp tỉ lệ với biến thiên nhiệt độ của khí. Công thức (6.21) có thể viết ở dạng :

$$R = \frac{A_p}{n(T_2 - T_1)} \qquad (6.22)$$

Do đó hằng số khí R có giá trị bằng công do một mol khí lí tưởng thực hiện sự giãn nở đẳng áp, khi nhiệt độ của nó tăng lên một độ (1°).

d) Quá trình đoạn nhiệt. Đó là quá trình được tiến hành trong điều kiện hoàn toàn cô lập về nhiệt, nghĩa là Q = 0 và $\delta Q = 0$.

Giả thiết có một xi lanh và một pít tông làm từ vật liệu không dẫn nhiệt (hình 6.4).



Hình 6–4. Sơ đồ thực hiện công giãn nở khí đoạn nhiệt.

Cũng như trong trường hợp giãn nở đẳng nhiệt, lực tác dụng trên pít tông được tạo ra bởi trọng lượng của cát cân bằng với áp suất p của khí. Khi giảm rất chậm áp suất ngoài bằng cách lấy đi từng hạt cát, khí sẽ giãn nở và thực hiện công mà không nhận nhiệt. Theo nguyên lí I trong trường hợp này ta có :

$$dU + \delta A = PdV$$

hoặc

$$\delta A = -dU + PdV \qquad (6.23)$$

nghĩa là công mà hệ thực hiện là do hệ giảm nội năng, do đó khí sẽ lạnh đi.

Ta hãy xét các phương trình biểu diễn quá trình đoạn nhiệt đối với một mol khí lí tưởng.

Thay $dU = C_v dT$ và $P = \frac{RT}{V}$ vào phương trình (6.23) ta được :

$$C_v dT + \frac{RTdV}{V} = 0 \qquad (6.24)$$

hoặc : $C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0$

Coi C_v không phụ thuộc nhiệt độ, sau khi lấy tích phân, ta được :

$$C_v \ln T + R \ln V = \text{const}$$

hoặc

$$\ln (T^{C_v} \cdot V^R) = \text{const} \qquad (6.25)$$

trong đó const là hằng số tích phân.

Nếu logarit của một đại lượng là không đổi thì đại lượng đó cũng không đổi, vì vậy

$$T^{C_v} \cdot V^R = \text{const} \qquad (6.26)$$

Thay $R = C_p - C_v$ và $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$ (hệ số đoạn nhiệt) ta được :

$$TV^{\gamma - 1} = \text{const} \qquad (6.27)$$

Đó là các dạng của phương trình đoạn nhiệt mô tả mối liên hệ giữa nhiệt độ và thể tích khí.

Công thức này cho thấy khi giãn nở đoạn nhiệt thì nhiệt độ khí hạ xuống.

Thay $V = \frac{RT}{P}$ vào phương trình (6.27), ta được :

$$T^{\gamma}P^{1-\gamma} = \text{const} \tag{6.28}$$

Thay $T = \frac{PV}{R}$ vào phương trình (6.27), ta được :

$$PV^{\gamma} = \text{const} \tag{6.29}$$

Phương trình (6.29) thường gọi là phương trình Poisson. Các phương trình trên có thể áp dụng cho các quá trình đoạn nhiệt của khí lí tưởng với số mol bất kì.

Nếu gọi T_1, V_1, P_1 và T_2, V_2, P_2 là nhiệt độ, thể tích, áp suất trước và sau quá trình giãn nở đoạn nhiệt thuận nghịch khí lí tưởng, ta sẽ có :

$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1} \tag{6.30}$$

$$P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} \tag{6.31}$$

$$T_1^{\gamma}P_1^{1-\gamma} = T_2^{\gamma}P_2^{1-\gamma} \tag{6.32}$$

Do đó :

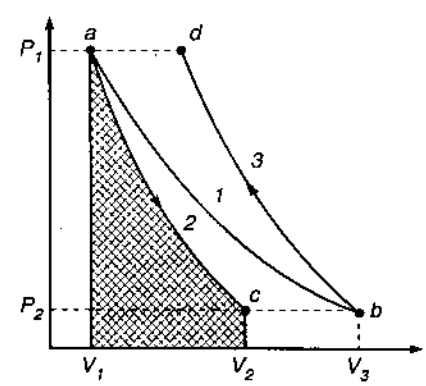
$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \tag{6.33}$$

Để so sánh các quá trình giãn nở đoạn nhiệt và đẳng nhiệt, trên đồ thị P–V (hình 6.5) biểu diễn các đường giãn nở hoặc nén khí tương ứng của các quá trình đó.

Từ các phương trình trên và qua đồ thị ta thấy trong quá trình thay đổi thể tích đoạn nhiệt, áp suất thay đổi nhanh hơn so với quá trình đẳng nhiệt.

Đường giãn nở đoạn nhiệt ac dốc hơn đường giãn nở đẳng nhiệt ab và ở áp suất bằng nhau thì thể tích đạt được trong quá trình đoạn nhiệt nhỏ hơn, đó là do sự giãn nở đoạn nhiệt làm cho hệ lạnh đi. Ngược lại, nếu nén khí đoạn nhiệt xuất phát từ điểm b, thì khi đạt được áp suất p_1 thể tích sẽ có giá trị lớn hơn so với quá trình đẳng nhiệt, nguyên nhân vì khí nóng lên.

Một cách gần đúng có thể xem điều kiện đoạn nhiệt ứng với sự tiến hành quá trình giãn nở hoặc nén khí rất nhanh, khi sự trao đổi nhiệt với môi trường xảy ra chậm ít ảnh hưởng đến sự biến đổi nội năng và nhiệt độ của hệ. Kết hợp 2 biểu thức (5.16) và (6.29) ta tính được công của quá trình đoạn nhiệt :



Hình 6.5
Sơ đồ so sánh quá trình giãn nở và nén khí đẳng nhiệt và đoạn nhiệt *ab* – giãn nở đẳng nhiệt, *ac* – giãn nở đoạn nhiệt, *bd* – nén đoạn nhiệt.

$$A_Q = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\text{const}}{V^{\gamma}}\,dV = \frac{\text{const}.V_2^{1-\gamma} - \text{const}.V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} \tag{6.34}$$

Dựa vào (6.29) thay const $= P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma}$, ta được :

$$A_Q = \frac{P_1V_1 - P_2V_2}{\gamma - 1} \tag{6.35}$$

Công của quá trình đoạn nhiệt A_Q được biểu diễn bằng diện tích gạch chéo trên hình 6.5.

Kết hợp các phương trình (6.35) (6.33) và phương trình khí lí tưởng PV = nRT ta dễ dàng rút ra :

$$A_Q = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_1 - T_2) \tag{6.36}$$

$$= \frac{nRT_1}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}\right] \tag{6.37}$$

$$= \frac{nRT_1}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}\right] \tag{6.38}$$

$$= nC_v\,(T_1 - T_2) \tag{6.39}$$

Nếu lưu ý đến mối liên hệ giữa nhiệt dung và biến thiên nội năng của n mol khí lí tưởng, ta có :

$$dU = nC_v dT$$

$$\Delta U = n\int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

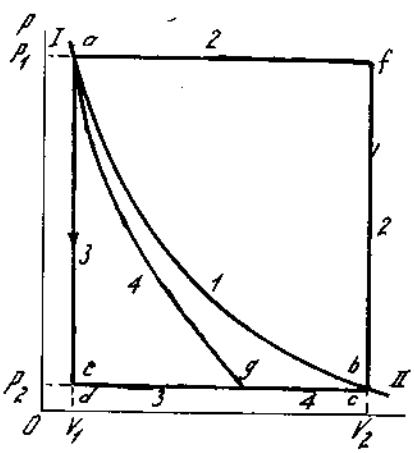
và trong những tính toán gần đúng nếu xem $C_v \approx$ const, ta sẽ có :

$$\Delta U \simeq nC_v\,(T_2 - T_1).$$

Đối chiếu hệ thức này với (6.39) ta có :

$$A_Q = -\Delta U = U_1 - U_2 \tag{6-40}$$

Như vậy công của quá trình giãn nở đoạn nhiệt sinh ra nhờ sự giảm nội năng.



Hình 6–6. Sơ đồ so sánh sự chuyển khí từ trạng thái I sang trạng thái II nằm trên cùng một đường đẳng nhiệt bằng nhiều con đường khác nhau.

Để hiểu rõ sự khác nhau giữa công, nhiệt và biến thiên nội năng, hãy xét quá trình chuyển khí lí tưởng từ trạng thái này sang trạng thái khác bằng các đường khác nhau. Giả sử ta chọn hai trạng thái I và II trên đường đẳng nhiệt ab (hình 6.6) :

Ta có $P_1V_1 = P_2V_2$

Vì a (p_1 , V_1) và b (p_2, V_2) cùng nằm trên đường đẳng nhiệt, công của quá trình giãn nở đẳng nhiệt được biểu diễn bằng diện tích abcd. Nhưng từ trạng thái a ta có thể bắt đầu bằng sự giãn nở khí đẳng áp (p_1) từ V_1 đến V_2 (ứng với điểm f), sau đó làm lạnh khí đẳng tích theo đường fc. Công trong trường hợp này có giá trị bằng diện tích afcd.

Hoặc là, xuất phát từ trạng thái a, đầu tiên ta làm lạnh khí đẳng tích theo đường ae, sau đó giãn nở khí đẳng áp theo đường eb, công tương ứng có giá trị bằng diện tích ebcd. Cuối cùng, ta có thể giãn nở đoạn nhiệt theo đường ag sau đó tiếp tục giãn nở đẳng áp (ở P_2) theo đường gb, công ở đây có giá trị bằng diện tích a g b c d. Như vậy, sự chuyển hệ từ trạng thái đầu a đến trạng thái cuối b bằng những con đường khác nhau gắn với những lượng công khác nhau. Trong lúc đó dù đi theo đường nào thì biến thiên nội năng cũng như nhau (ở đây $\Delta U = 0$ vì hai trạng thái a và b ở cùng một nhiệt độ). Như vậy, theo nguyên lí I ta có :

$$A_i = Q_i \tag{6.40}$$

nghĩa là lượng nhiệt hấp thụ trong mỗi quá trình vừa xét đều bằng lượng công tương ứng. Ví dụ trên chứng minh sự khác nhau giữa nội năng là một tính chất của hệ với nhiệt và công là các đại lượng phụ thuộc vào đường đi của quá trình.

Ví dụ 1 : Cho 10 lít khí heli (He) ở 0K và 10 atm. Hãy xác định thể tích cuối cùng và công do hệ thực hiện khi giãn nở tới 1 atm, trong ba trường hợp sau đây :

a) Đẳng nhiệt thuận nghịch.
b) Đoạn nhiệt thuận nghịch
c) Đoạn nhiệt không thuận nghịch.

Coi He là khí lí tưởng.

Giải :

Áp dụng công thức khí lí tưởng :

$$PV = nRT,\ n = \frac{PV}{RT}$$

ta được

$$n = \frac{10 . 10}{0{,}082 . 273} = 4{,}457 \text{mol}$$

a) Giãn nở đẳng nhiệt thuận nghịch (T = const). Áp dụng công thức $P_1V_1 = P_2V_2$.

$$V_2 = \frac{P_1V_1}{P_2} = \frac{10 . 10}{1} = 100l$$

Công do hệ thực hiện :

$$A_T = nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = 4{,}457 . 1{,}987 . 273 . 2{,}303 \lg\frac{100}{100} = 5571 \text{cal} .$$

b) *Giãn nở đoạn nhiệt thuận nghịch ($\delta Q = 0$).* Tính thể tích V_2 theo công thức :

$$P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma},\quad V_2 = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}} . V_1$$

Ta có $$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3},\ \frac{1}{\gamma} = \frac{3}{5} = 0{,}6 .$$

Do đó $\lg V_2 = 0{,}6 \lg 10 + \lg 10 = 1{,}6 \rightarrow V_2 = 39{,}8l$.

Tính nhiệt độ T_2, theo công thức :

$$P_2V_2 = nRT_2 ,\ T_2 = \frac{P_2V_2}{nR} = \frac{1 . 39{,}8}{4{,}457 . 0{,}082} = 108{,}8\text{K}$$

Do đó $A = nC_v(T_1 - T_2) = 4{,}457 . 3 . (273 - 108{,}8) = 2081$ cal.

c) Giãn nở đoạn nhiệt không thuận nghịch. Quá trình này xảy ra khi thay đổi áp suất rất nhanh, chuyển ngay từ 10 atm tới 1 atm. Các phương trình của quá trình đoạn nhiệt thuận nghịch không áp dụng được cho trường hợp này.

Quá trình là đoạn nhiệt nên Q = 0 do đó :

$A = -\Delta U = nC_v(T_1 - T_2)$. Mặt khác, có thể coi áp suất đạt ngay tới 1 atm trong cả quá trình, do đó công A có thể xác định theo công thức :

$$A = P_2(V_2 - V_1) = P_2\left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1}\right)$$

Vậy, ta có :

$$nC_v\ (T_1 - T_2) = nRP_2\left(\frac{T_2}{P_2} - \frac{T_1}{P_1}\right)$$

hay :

$$3\ (273 - T_2) = 0{,}082\ \left(\frac{T_2}{1} - \frac{273}{10}\right)$$

Từ đó, ta rút ra

$$T_2 = 266K.$$

Thay các giá trị đã biết vào công thức để tính A ở trên, ta được A = 1295 cal.

Từ kết quả nhận được, ta thấy rằng trong quá trình giãn nở đoạn nhiệt không thuận nghịch thì độ giảm nhiệt độ của hệ ít hơn và công do hệ thực hiện có giá trị nhỏ hơn, mặc dù thể tích giãn nở nhiều hơn so với quá trình giãn nở đoạn nhiệt thuận nghịch.

Thể tích cuối cùng được xác định như sau :

$$A = P_2\ (V_2 - V_1) = \frac{1295}{24{,}2} = 53{,}5l\ .\ atm$$

Do đó

$$V_2 = \frac{53{,}5}{P_2} + V_1 = \frac{53{,}5}{1} + 10 = 63{,}5l$$

Ví dụ 2 : Cho 100g khí nitơ ở điều kiện chuẩn (p = 1 atm, t = 0°C). Tính giá trị của các đại lượng Q, A và ΔU trong các quá trình sau đây :

a) Nén đẳng tích tới áp suất 1,5 atm.

b) Giãn đẳng áp tới thể tích gấp đôi thể tích ban đầu.

c) Giãn đẳng nhiệt tới thể tích 200 l.

d) Giãn đoạn nhiệt tới thể tích 200 l.

Coi nitơ là khí lí tưởng và $C_p = 6{,}960$ cal . K^{-1} . mol^{-1}.

Giải :

a) Quá trình nén đẳng tích (V = const). Ta có A = 0.

$$Q = \Delta U = nC_v\ (T_2 - T_1)$$

$$n = \frac{100}{28}\ mol$$

$C_v = C_p - R = 6{,}960 - 1{,}987 = 4{,}97$ cal . K^{-1} . mol^{-1}.

Ta có :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2},\ T_2 = T_1 \cdot \frac{P_2}{P_1}$$

$$T_2 = 273\frac{1{,}5}{1} = 409{,}8\ K$$

Vậy $Q = \Delta U = \frac{100}{28}\ .\ 4{,}97(409{,}8 - 273) = 2424$ cal.

b) Quá trình giãn nở đẳng áp (p = const). Ta có $Q = nC_p\ (T_2 - T_1)$,

$$PV = nRT\ ,\ V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{100}{28} \cdot \frac{0{,}082 \cdot 273}{1} = 80\,l$$

và $$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}\ ,\ T_2 = T_1 \cdot \frac{V_2}{V_1} = 273 \cdot \frac{160}{80} = 546\,K$$

Vậy $$Q = \frac{100}{28} \cdot 6{,}960(546 - 273) = 6786\,cal\ .$$

$A = P(V_2 - V_1) = 1(160 - 80) = 801.atm = 80 \cdot 24{,}2 = 1936$ cal

$\Delta U = Q - A = 6786$ cal $- 1937$ cal $= 4849$ cal.

c) Quá trình giãn nở đẳng nhiệt (T = const). $\Delta U = 0$.

$$A = Q = nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = \frac{100}{28} \cdot 1{,}987 \cdot 273 \cdot 2{,}303 \lg\frac{200}{80} = 1775\,cal$$

d) Quá trình giãn nở đoạn nhiệt (pV^γ = const) . $Q = 0$

$$A = -\Delta U = nC_v(T_1 - T_2)$$

Ta có $$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}\ ,\ T_2 = T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$\lg T_2 = \lg T_1 + (\gamma - 1)\lg\frac{V_1}{V_2}$$

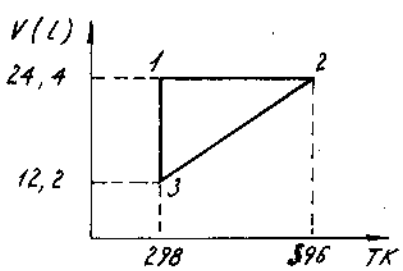
$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{6{,}960}{4{,}97} = 1{,}4$$

$$\lg T_2 = \lg 273 + 0{,}4\lg\frac{80}{200}\ ,\ T_2 = 189{,}4K$$

Vậy $A = \frac{100}{28} \cdot 4{,}97(273 - 189{,}4) = 1484\,cal$

$A = -\Delta U$, $\Delta U = -1484$ cal.

Ví dụ 3 : Một mol khí lí tưởng đơn nguyên tử thực hiện một chu trình thuận nghịch được biểu diễn trên hình 6–7 với các dữ kiện như sau :



Điểm	P, atm	V, *l*	T, K
1	1	24,4	298
2	–	24,4	596
3	–	12,2	298

Hình 6–7. Chu trình thuận nghịch trong ví dụ 3.

Tính Q, A, ΔU và ΔH trong từng quá trình và trong toàn bộ chu trình trên.

Giải : a) Quá trình 1 → 2 là đẳng tích (V = const) nên

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = 0$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_v dT = 1 \cdot 3\,(596 - 298) = 894\,\text{cal}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT = 1 \cdot 5\,(596 - 298) = 1490\,\text{cal}$$

$$Q = \Delta U + A = 894 + 0 = 894\ \text{cal}$$

b) Quá trình 2 → 3 là đẳng áp (P = const) :

Ta có : $V_1 = V_2$, $\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1}$, $P_2 = P_1 \frac{T_2}{T_1} = 1 \cdot \frac{596}{298} = 2\text{atm}$

$$A = \int_{T_1}^{T_2} pdV = 2(12,2 - 24,4) = -24,4\,l \cdot \text{atm}.$$

$$= -24,4\ l \cdot \text{atm} \cdot 24,22\ \text{cal}/l \cdot \text{atm} = -591\ \text{cal}.$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_v dT = 1 \cdot 3 \cdot (298 - 596) = -894\ \text{cal} .$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT = 1 \cdot 5(298 - 596) = -1490\,\text{cal}$$

$$Q = \Delta U + A = -894 - 591 = -1485\ \text{cal}$$

c) Quá trình 3 → 1 là đẳng nhiệt (T = const).

$$A = \int_{T_1}^{T_2} pdV = nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = 1 \cdot 1,987 \cdot 298 \cdot 2,303\lg\frac{24,4}{12,2} = 411\ \text{cal}$$

$\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$ } vì là quá trình giãn nở khí lí tưởng

$$Q = \Delta U + A = 0 + 411 = 411\ \text{cal}$$

Tóm tắt kết quả :

Giai đoạn	Q(cal)	A(cal)	ΔU(cal)	ΔH(cal)
1 → 2	894	0	894	1490
2 → 3	-1485	-591	-894	-1490
3 → 1	411	411	0	0
Chu trình	-180	-180	0	0

§ 7. ÁP DỤNG NGUYÊN LÍ I VÀO CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC - NHIỆT HÓA HỌC

Nhiệt hóa học nghiên cứu hiệu ứng nhiệt của các quá trình như phản ứng hóa học, quá trình hòa tan, son vat hóa, hiđrat hóa, hấp phụ v.v... Cơ sở lí thuyết của nhiệt hóa học là sự vận dụng nguyên lí I của nhiệt động học vào hóa học thể hiện qua định luật Hess và định luật Kirchhoff.

1. Hiệu ứng nhiệt và định luật Hess. Hiệu ứng nhiệt là một khái niệm cơ bản trong nhiệt hóa học. Dựa vào hiệu ứng nhiệt của các phản ứng ta có thể xác định được năng lượng liên kết hóa học của các chất phản ứng, hằng số cân bằng và hiệu suất của phản ứng. Về mặt định nghĩa sẽ không đầy đủ nếu nói hiệu ứng nhiệt là lượng nhiệt thoát ra hoặc thu vào trong phản ứng hóa học, bởi vì lượng nhiệt đó sẽ không cố định mà phụ thuộc đường đi của quá trình. Để cho hiệu ứng nhiệt có thể có các giá trị xác định người ta phải quy định những điều kiện tiến hành phản ứng. Những điều kiện thường được chọn là :

a) Thể tích hoặc áp suất không đổi (V = const hoặc p = const).

b) Hệ không thực hiện công nào khác ngoài công giãn nở đẳng áp.

c) Nhiệt độ của các chất đầu và sản phẩm phản ứng như nhau.

Khi thỏa mãn các điều kiện trên, hiệu ứng nhiệt sẽ có giá trị hoàn toàn xác định và trở thành một đặc trưng của phản ứng hóa học. Điều này có thể chứng minh như sau :

Hãy xét một phản ứng hóa học, chẳng hạn phản ứng tổng hợp amoniắc tiến hành trong điều kiện đẳng tích và đẳng nhiệt (V, T = const). Ở trạng thái đầu (các chất phản ứng) hệ gồm hỗn hợp một mol nitơ và ba mol hiđro có thể tích V_1, nhiệt độ T_1, áp suất p_1 và nội năng U_1. Ở trạng thái cuối (sản phẩm phản ứng) hệ gồm hai mol amoniắc cũng ở nhiệt độ T_1 và thể tích v_1, nhưng có áp suất p_2 và nội năng U_2.

Theo nguyên lí I ta có A = 0, vì vậy

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U \qquad (7.1)$$

Hệ thức (7.1) cho thấy, mặc dù nhiệt không phải là hàm trạng thái, nhưng hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học ở điều kiện thể tích và nhiệt độ không đổi bằng biến thiên của nội năng, nghĩa là bằng biến thiên của một trong các hàm trạng thái và không phụ thuộc đường đi. Danh từ đường đi ở đây chỉ các trạng thái trung gian mà hệ đi qua từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối. Ví dụ, phản ứng tạo thành amoniắc trong trường hợp này có thể đi qua sản phẩm trung gian là hiđrazin, còn trong trường hợp khác thì phân tử hiđro phân li thành nguyên tử rồi sau đó nguyên tử hiđro phản ứng với phân tử nitơ ở trạng thái kích thích v.v... Nhưng dù đi theo đường nào (cơ chế nào) thì hiệu ứng nhiệt của phản ứng

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 \qquad (7.2)$$

tiến hành ở thể tích và nhiệt độ không đổi vẫn chỉ có một giá trị mà thôi, đó là nội dung của định luật Hess.

Nếu phản ứng được tiến hành ở điều kiện áp suất và nhiệt độ không đổi (P, T=const), thì trong trường hợp này do thể tích các sản phẩm phản ứng V_2 nhỏ hơn thể tích các chất ban đầu V_1, có nghĩa là thể tích của hệ giảm, do đó hệ nhận công do áp suất ngoài tác dụng lên hệ. Áp dụng nguyên lí I vào trường hợp này, ta có :

$$Q_p = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = \Delta U + P\Delta V \qquad (7.3)$$

hoặc

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \qquad (7.4)$$

Nếu đặt

$$H = U + PV \qquad (7.5)$$

ta sẽ có :

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \qquad (7.6)$$

Đại lượng H được gọi là entanpi, đó là một hàm trạng thái của hệ nhiệt động. Điều này có thể chứng minh như sau :

Ta có $$H = U + PV \tag{7.5}$$

Nếu U = f(p,v) thì

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_v dp \tag{7.7}$$

Do đó $$dH = dU + PdV + VdP = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p\right]dV + \left[V + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_v\right] dp \tag{7.8}$$

Vì $$\frac{\partial}{\partial P}\left[V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p\right] = 1 + \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial P} \tag{7.9}$$

và $$\frac{\partial}{\partial V}\left[V + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_v\right] = 1 + \frac{\partial^2 U}{\partial P \partial V} \tag{7.10}$$

do đó $$\frac{\partial}{\partial P}\left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p\right] = \frac{\partial}{\partial V}\left[V + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_v\right] \tag{7.11}$$

Đẳng thức (7.8) và (7.11) chứng tỏ dH là một vi phân toàn phần (xem hệ thức (3.2)), do đó H là một hàm trạng thái.

Có thể xem entanpi là năng lượng toàn bộ nghĩa là tổng của nội năng U và tiềm năng giãn nở pV. Tuy nhiên hệ thức (7.6) thể hiện ý nghĩa vật lí rõ rệt nhất của entanpi : hiệu ứng nhiệt của quá trình đẳng áp và đẳng nhiệt bằng hiệu của entanpi ứng với hai trạng thái cuối và đầu của hệ.

Định luật Hess - định luật cơ bản của nhiệt hóa học được xây dựng trên cơ sở của hai hệ thức (7.1) và (7.6) được phát biểu như sau : hiệu ứng nhiệt đẳng áp đẳng nhiệt hoặc đẳng tích đẳng nhiệt của một phản ứng hóa học không phụ thuộc vào đường đi hay cơ chế của phản ứng, nghĩa là không phụ thuộc các giai đoạn phản ứng trung gian, mà được xác định bởi bản chất và trạng thái của các chất đầu và các chất cuối phản ứng. Định luật này được Hess thiết lập đầu tiên năm 1836 trên cơ sở thực nghiệm trước khi nguyên lí I ra đời. Tuy nhiên đứng về mặt logic thì định luật Hess là hệ quả của nguyên lí I.

Định luật Hess không chỉ áp dụng cho các phản ứng hóa học mà cho cả các quá trình khác như kết tinh, nóng chảy, hóa hơi, thăng hoa, hấp phụ v.v... Dưới đây xét một số ví dụ về sự ứng dụng của định luật Hess. Dựa vào định luật Hess ta dễ dàng tính được hiệu ứng nhiệt của nhiều phản ứng mà vì lí do nào đó không thể đo trực tiếp được.

Ví dụ 1 : Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành cacbon oxit từ cacbon và oxi theo phản ứng :

$$C + \frac{1}{2}O_2 = CO\ , \qquad \Delta H_x = ? \tag{7.12}$$

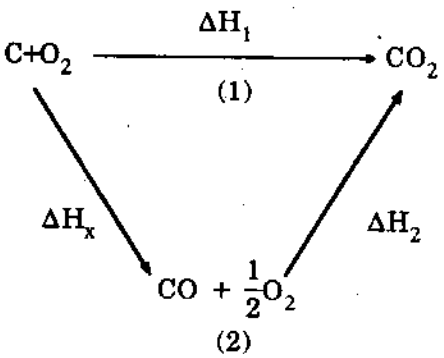
Hiệu ứng nhiệt của phản ứng này không thể xác định trực tiếp được, vì trong sản phẩm ngoài CO còn có cả CO_2.

Tuy nhiên, bằng thực nghiệm ta có thể đo được hiệu ứng nhiệt của hai phản ứng sau đây :

$$C + O_2 = CO_2, \qquad \Delta H_1 = -94{,}0\ \text{kcal.mol}^{-1} \tag{7.13}$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2\ , \quad \Delta H_2 = -67{,}6\ \text{kcal.mol}^{-1} \tag{7.14}$$

(dấu âm chỉ sự giảm entanpi ứng với sự tỏa nhiệt). Ta có thể tưởng tượng hai cách hình thành CO_2 từ oxi và cacbon như sau :



Hình 7–1
Sơ đồ biểu diễn sự tạo thành CO_2 bằng hai con đường khác nhau.

Áp dụng định luật Hess vào sơ đồ (7.1) ta có :

$$\Delta H_1 = \Delta H_x + \Delta H_2 \qquad (7.15)$$

hoặc $\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -94 + 67{,}6 = -26{,}4$ kcal.mol^{-1}

Vậy hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành cacbon oxit từ cacbon và oxi là :

$$\Delta H_x = -26{,}4 \text{ kcal.mol}^{-1} \qquad (7.16)$$

Ví dụ 2 : Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng chuyển than chì thành kim cương

$$C_{(\text{than chì})} \rightarrow C_{(\text{kim cương})},\ \Delta H_x = ? \qquad (7.17)$$

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng này cũng không thể đo trực tiếp được. Tuy nhiên ta có thể đo được trực tiếp hiệu ứng nhiệt của hai phản ứng đốt cháy than chì và kim cương, do đó ta có thể viết :

$$C_{(th.ch)} + O_2 = CO_2,\ \Delta H_1 = -94{,}052 \text{ kcal/mol} \qquad (7.18)$$

$$C_{(k.c)} + O_2 = CO_2,\ \Delta H_2 = -94{,}505 \text{ kcal/mol} \qquad (7.19)$$

$$C_{(th.c)} \rightarrow C_{(k.c)} = \Delta H_1 - \Delta H_2 = 0{,}453 \text{ kcal/mol} \qquad (7.20)$$

Ở đây ta có thể xử sự phương trình nhiệt hóa học giống như phương trình đại số, do đó lấy hai phương trình đầu trừ cho nhau ta được phương trình thứ ba, sau đó nếu chuyển $C_{(k.c)}$ sang vế phải ta sẽ được (7.17) với $\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2 = 0{,}453$ kcal/mol

Như vậy phản ứng chuyển $C_{(th.ch)} \rightarrow C_{(k.c)}$ kèm theo sự thu nhiệt.

Khi áp dụng định luật Hess cần phải giữ đúng những điều kiện dùng làm cơ sở cho định luật. Đó là trong các quá trình, muốn cho các hiệu ứng nhiệt có giá trị như nhau thì các trạng thái đầu và các trạng thái cuối phải thực sự giống nhau. Sự giống nhau này không phải chỉ về mặt bản chất và thành phần hóa học, mà còn cả về điều kiện tồn tại như nhiệt độ, áp suất v. v... và trạng thái tập hợp (rắn, lỏng, khí) của chúng. Đối với những chất có cấu tạo tinh thể, thì dạng tinh thể cũng phải giống nhau. Sự tồn tại của hiệu ứng nhiệt của quá trình chuyển hóa cacbon từ dạng than chì sang dạng kim cương đã chứng minh điều này.

Ví dụ 3 : Khi so sánh phản ứng tạo thành HI từ H_2 và I_2 ở trạng thái rắn và hơi.

$$H_2 + I_2(r) = 2HI,\quad \Delta H_1 = +12{,}4 \text{ kcal} \qquad (7.21)$$

$$H_2 + I_2(h) = 2HI,\quad \Delta H_2 = -2{,}48 \text{ kcal} \qquad (7.22)$$

ta thấy sự khác nhau về hiệu ứng nhiệt của chúng chính bằng nhiệt thăng hoa của iot ($\Delta H_{th.h} = 14{,}88$ kcal/mol). Chính vì vậy phản ứng đầu thu nhiệt còn phản ứng sau phát nhiệt.

Ví dụ 4 : Phản ứng giữa hiđro và oxi ở điều kiện bình thường (1atm, 298 K) tạo thành nước ở trạng thái lỏng và hơi có hiệu ứng nhiệt như sau :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O(l),\ \Delta H_1 = -68{,}317 \text{ kcal/mol} \qquad (7.23)$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O(h),\ \Delta H_2 = -57{,}80 \text{ kcal/mol} \qquad (7.24)$$

Sự khác nhau về hiệu ứng nhiệt ở đây chính bằng nhiệt hóa hơi của nước ($\Delta H_{hh} = 10{,}48$ kcal/mol) trong các điều kiện trên.

Ví dụ 5. Dựa vào hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành nước (lỏng) (7.23) và phản ứng tạo thành khí CO_2 (7.18) và sử dụng định luật Hess ta có thể tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành khí metan. Muốn vậy ta thiết lập sơ đồ sau đây (hình 7.2)

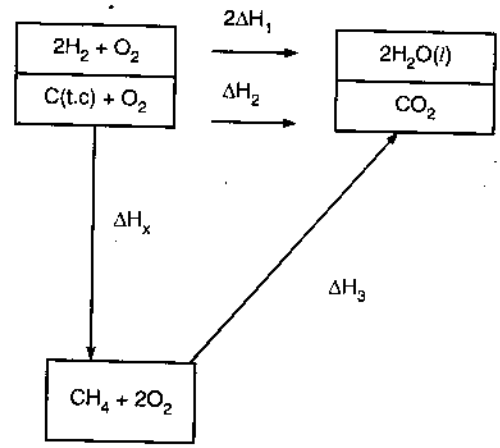
Theo sơ đồ trên ta có :

$$2\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_x + \Delta H_3 \quad (7.25)$$

Do đó $\Delta H_x = 2\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 =$ (7.26)

$$= 2 \cdot (-68,317) - 94,052 +$$

$$+ 212,800 = -17,887 \text{ kcal/mol}$$



Hình 7-2. Sơ đồ xác định nhiệt tạo thành khí metan.

ở đây $\Delta H_3 = -212,800$ kcal/mol là nhiệt đốt cháy (thiêu nhiệt của metan).

Như vậy, nhiệt hình thành CH_4 ở trạng thái khí là -17,887 kcal/mol. Nhiệt hình thành các hợp chất từ các đơn chất cũng được xác định tương tự.

2. Mối liên hệ giữa hiệu ứng nhiệt đẳng áp và hiệu ứng nhiệt đẳng tích

Trong các tính toán hóa lí người ta thường dùng entanpi của phản ứng tức hiệu ứng nhiệt ở áp suất không đổi. Tuy nhiên trong thực nghiệm, hiệu ứng nhiệt lại thường được đo ở thể tích không đổi, ví dụ trong bom nhiệt lượng kế. Vì vậy ở đây cần thiết lập mối liên hệ giữa hiệu ứng nhiệt đẳng áp Q_p và đẳng tích Q_v.

Ta có

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (7.27)$$

$$Q_v = \Delta U \quad (7.28)$$

$$Q_p - Q_v = +P\Delta V. \quad (7.29)$$

Như vậy sự khác nhau giữa hai đại lượng Q_p và Q_v là do công giãn nở hoặc nén ở áp suất không đổi trong quá trình phản ứng gây ra. Nếu phản ứng hóa học được tiến hành giữa các chất ở trạng thái ngưng tụ, (rắn hay lỏng) thì do sự biến thiên thể tích của hệ không đáng kể, nên sự khác nhau giữa ΔH và ΔU hoặc giữa Q_p và Q_v có thể bỏ qua.

Tuy nhiên vấn đề sẽ khác đối với các phản ứng có các chất khí tham gia. Trong trường hợp tổng quát, phương trình phản ứng có dạng :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots \quad (7.30)$$

trong đó $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu'_1, \nu'_2 \ldots$ là hệ số tỉ lượng ; $A_1, A_2, \ldots, A'_1, A'_2, \ldots$ là các chất khí tham gia và tạo thành sau phản ứng.

Nếu gọi $\overline{V}$ là thể tích mol của tất cả các khí (coi như khí lí tưởng), thì biến thiên thể tích sau phản ứng là :

$$\Delta V = (\nu'_1 + \nu'_2 + \ldots - \nu_1 - \nu_2 - \ldots)\,\overline{V} = \Delta\,\nu_i \cdot \overline{V} \quad (7.31)$$

Áp dụng phương trình của khí lí tưởng, ta có :

$$\Delta V = \frac{RT}{P}\,\Delta\nu_i \quad (7.32)$$

Thay giá trị của ΔV trong phương trình (7.32) vào phương trình (7.27) ta được :

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta\nu_i \quad (7.33)$$

hoặc

$$Q_p = Q_v + RT\Delta\nu_i \quad (7.34)$$

Như vậy, đối với các phản ứng mà tổng số các hệ số tỉ lượng của các chất tham gia và tạo thành (hệ số tỉ lượng của các chất tham gia phản ứng mang dấu âm, của các chất tạo thành mang dấu dương), bằng không ($\Delta\nu_i = 0$), thì hiệu ứng nhiệt đẳng áp bằng hiệu ứng nhiệt đẳng tích. Ví dụ các phản ứng :

$$N_2 + O_2 = 2NO \quad (7.35)$$

$$C + O_2 = CO_2 \quad (7.36)$$

$$H_2 + I_2 = 2HI \quad (7.37)$$

Đối với các phản ứng không thỏa mãn điều kiện trên, nghĩa là $\Delta\nu_i \neq 0$, thì $Q_p \neq Q_v$. Ví dụ đối với phản ứng tổng hợp khí amoniac :

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 \quad (7.38)$$

Ta có $\Delta H^o_{298} = -22{,}080$ kcal/2mol, $\Delta\nu_i = 2 - 3 - 1 = -2$ do đó,

$$\Delta U_{298} = \Delta H_{298} - 298R\Delta\nu_i = -22080 + 2.2.298 = -20888 \text{ cal.}$$

Như vậy, khi tổng hợp 2 mol amoniac, lượng nhiệt thoát ra trong điều kiện đẳng áp lớn hơn trong điều kiện đẳng tích khoảng 1200cal, đó là vì phản ứng kèm theo sự giảm thể tích, công nén mà lực ngoài tác dụng lên hệ trong điều kiện đẳng áp đã chuyển thành lượng nhiệt bổ sung này. Đối với các phản ứng phát nhiệt kèm theo sự tăng thể tích, thì ở áp suất không đổi hệ thực hiện công giãn nở. Trong trường hợp này, hiệu ứng nhiệt đẳng áp nhỏ hơn hiệu ứng nhiệt đẳng tích.

3. Cách tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học. Trên cơ sở của định luật Hess dựa vào các dữ kiện về sinh nhiệt (nhiệt hình thành) và thiêu nhiệt (nhiệt đốt cháy), người ta có thể tính được dễ dàng hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hóa học.

a) Sinh nhiệt. Sinh nhiệt hay nhiệt hình thành của một hợp chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng hình thành (thường ở áp suất không đổi) một mol hợp chất ấy từ các đơn chất ở dạng thù hình và trạng thái tập hợp bền vững nhất của các nguyên tố tương ứng ở nhiệt độ cho sẵn và áp suất 1 atm.

Ví dụ : Sinh nhiệt của $CaCO_3$ là hiệu ứng nhiệt của phản ứng hình thành $CaCO_3$ ở dạng tinh thể từ canxi kim loại (rắn), than chì (rắn) và khí oxi phân tử.

$$Ca_{(r)} + C_{(th.ch)} + \frac{3}{2} O_{2(k)} = CaCO_{3(r)} + \Delta H \quad (7.39)$$

Mặc dầu phần lớn các phản ứng như thế thường không thực hiện được trong thực tế, nhưng dựa vào định luật Hess ta vẫn tính được hiệu ứng nhiệt của chúng.

Bên cạnh khái niệm sinh nhiệt từ đơn chất vừa nêu người ta còn dùng khái niệm *sinh nhiệt nguyên tử* được định nghĩa là lượng nhiệt tỏa ra khi hình thành 1 mol chất từ các nguyên tử tự do. Sinh nhiệt nguyên tử là thước đo của năng lượng liên kết hóa học có ý nghĩa to lớn trong lí thuyết cấu tạo chất.

Ví dụ 6 : Tính sinh nhiệt nguyên tử của CH_4, cho biết nhiệt bay hơi của than chì (tức nhiệt chuyển than chì thành cacbon nguyên tử) $\Delta H_{298} = 171{,}3$ kcal/mol nhiệt phân li hiđro thành nguyên tử :

$$H_2 = H + H, \ \Delta H^o_{298} = 104{,}18 \text{ kcal/mol,} \quad (7.40)$$

Sinh nhiệt từ đơn chất xem ví dụ 5.

Ta lập sơ đồ sau đây :

Theo định luật Hess ta có thể viết :

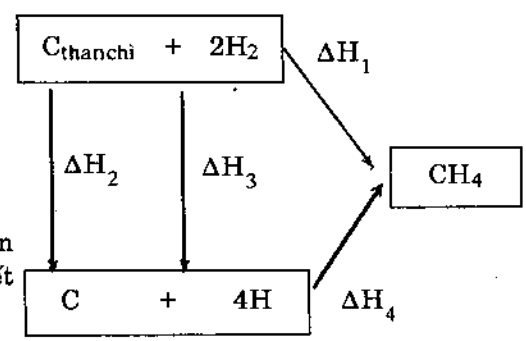
$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$

$-17887 = 171300 + 2.104180 + \Delta H_4$

$\Delta H_4 = -397547$ cal/mol ≈ -398 kcal/mol.

Như vậy sinh nhiệt nguyên tử của khí metan bằng −398 kcal/mol. Vì phân tử CH_4 có 4 liên kết C–H, cho nên năng lượng của 1 mol liên kết là

$\Delta H^o_{298} = -398/4 = -99{,}5$ kcal/mol. Đây cũng là một ví dụ về cách tính năng lượng liên kết dựa vào định luật Hess.



Hình 7–3. Sơ đồ tính sinh nhiệt nguyên tử của metan.

Theo định nghĩa trên sinh nhiệt của các đơn chất như H_2, O_2, N_2, Cl_2,... phải bằng không. Tuy nhiên, đối với những đơn chất có khả năng tồn tại ở nhiều dạng thù hình khác nhau, thì sự chuyển hóa giữa các dạng thù hình luôn luôn kèm theo hiệu ứng nhiệt. Trong trường hợp ấy có thể nói tới sinh nhiệt của đơn chất ứng với các dạng thù hình không bền được hình thành từ dạng thù hình bền trong các điều kiện cho sẵn. Ví dụ, sinh nhiệt của kim cương (ΔH = 0,453 kcal/mol) và ozon (ΔH = 34,0 kcal/mol) ứng với các quá trình sau đây :

$$C_{(th.ch)} = C_{(K.C)},\ \Delta H = 0{,}453 \text{ kcal/mol} \qquad (7.41)$$

$$3O_2 = 2O_3,\ \Delta H = 68 \text{ kcal/mol.} \qquad (7.42)$$

Trừ một số ít hợp chất như nitơ oxit (NO), etilen, axetilen, benzen v.v..., tuyệt đại đa số các hợp chất khác khi hình thành từ đơn chất luôn luôn kèm theo sự tỏa nhiệt ($\Delta H < 0$).

b) Cách tính hiệu ứng nhiệt dựa vào sinh nhiệt. Giả thiết ta có các phản ứng :

$$\nu_1 A + \nu_2 B = A_{\nu_1} B_{\nu_2} + \Delta H_1 \qquad (7.43)$$

$$\nu_3 C + \nu_4 D = C_{\nu_3} D_{\nu_4} + \Delta H_2 \qquad (7.44)$$

$$\nu_1 A + \nu_2 B + \nu_3 C + \nu_4 D = A_{\nu_1} B_{\nu_2} C_{\nu_3} D_{\nu_4} + \Delta H_1 \qquad (7.45)$$

Trong đó ΔH_1, ΔH_2, ΔH_3 là sinh nhiệt của các hợp chất tương ứng. Lấy phản ứng cuối trừ hai phản ứng đầu ta được

$$A_{\nu_1} B_{\nu_2} + C_{\nu_3} D_{\nu_4} = A_{\nu_1} B_{\nu_2} C_{\nu_3} D_{\nu_4} + \Delta H_3 - (\Delta H_2 + \Delta H_1) \qquad (7.46)$$

Nếu gọi ΔH_x là hiệu ứng nhiệt của phản ứng (7.46) thì $\Delta H_x = \Delta H_3 - (\Delta H_2 + \Delta H_1)$.

Từ đó ta có thể rút ra quy tắc tính hiệu ứng nhiệt dựa vào sinh nhiệt như sau :

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hóa học bằng tổng sinh nhiệt của các sản phẩm trừ đi tổng sinh nhiệt của các chất tham gia phản ứng.

Khi tính toán, cần lưu ý rằng sinh nhiệt của các đơn chất bằng không.

Nếu kí hiệu $\sum(\Delta H_{s.n})_{cuối}$ và $\sum(\Delta H_{s.n})_{đầu}$ là tổng sinh nhiệt của các sản phẩm và các chất tham gia phản ứng (tất nhiên sinh nhiệt của mỗi chất được nhân với hệ số tỉ lượng tương ứng trong phương trình phản ứng), thì hiệu ứng nhiệt ΔH_x của phản ứng được tính theo hệ thức :

$$\Delta H_x = \sum (\Delta H_{s.n})_{cuối} - \sum (\Delta H_{s.n})_{đầu} \qquad (7.47)$$

hoặc

$$Q_{p,x} = \sum (Q_{p,s.n})_{cuối} - \sum (Q_{p,s.n})_{đầu} \qquad (7.48)$$

Ví dụ 7 : Tìm hiệu ứng nhiệt ΔH ở 25°C của phản ứng tạo thành $Al_2(SO_4)_3$ tinh thể từ Al_2O_3 tinh thể và khí SO_3. Biết rằng sinh nhiệt ΔH của Al_2O_3, SO_3 và $Al_2(SO_4)_3$ tương ứng bằng −399,09, −94,45 và −820,98 kcal/mol ở điều kiện trên.

Giải : Ta có phản ứng :

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3 + \Delta H_x \qquad (7.49)$$

Theo công thức (7.47), ta có :

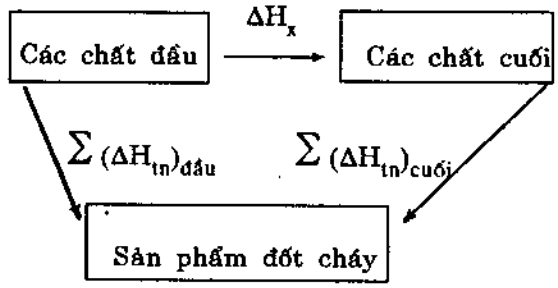
$$\Delta H_x = -820{,}98 - (-399{,}09 - 3 \cdot 94{,}45) = -138{,}54 \text{ kcal/mol}$$

c) Thiêu nhiệt. Thiêu nhiệt là hiệu ứng nhiệt của phản ứng oxi hóa một chất (đơn chất hoặc hợp chất) bằng oxi phân tử, để tạo thành những oxit cao của các nguyên tố tương ứng.

Đối với các chất hữu cơ, thiêu nhiệt là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy hoàn toàn chất đó thành khí CO_2 và hơi nước (hoặc nước lỏng) và các sản phẩm tương ứng khác.

Các đơn chất không có sinh nhiệt, nhưng có thể có thiêu nhiệt (Ví dụ C, S, H_2, Fe, Al, v.v...).

Trên cơ sở định luật Hess ta cũng có thể rút ra quy tắc tính hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hóa học dựa vào thiêu nhiệt theo sơ đồ sau (hình 7.4).



Hình 7–4. Sơ đồ tính hiệu ứng nhiệt từ thiêu nhiệt

Theo sơ đồ, ta có thể viết :

$$\Delta H_x = \sum(\Delta H_{th.n})_{đầu} - \sum(\Delta H_{th.n})_{cuối} \qquad (7.50)$$

hoặc

$$Q_{p.x} = \sum(Q_{p,th.n})_{đầu} - \sum(Q_{p,th.n})_{cuối} \qquad (7.51)$$

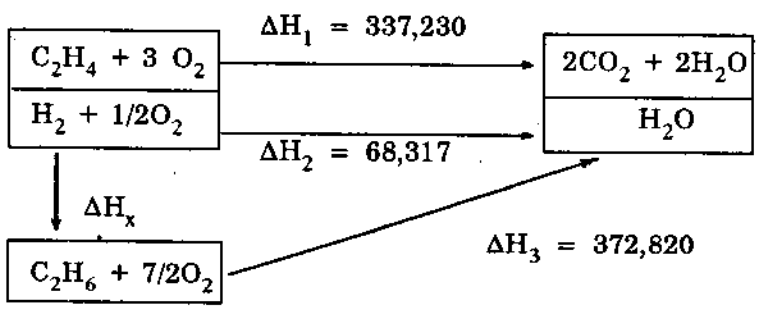
Như vậy, hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hóa học bằng tổng thiêu nhiệt của các chất đầu (các chất tham gia phản ứng) trừ tổng thiêu nhiệt của các chất cuối (các sản phẩm phản ứng).

Ví dụ 8 : Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng.

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6,\ \Delta H_x = ?$$

Cho biết thiêu nhiệt ΔH của C_2H_4, H_2 và C_2H_6 có giá trị tương ứng là 337,23 ; 68,317 và 372,820 kcal/mol.

Dựa vào định luật Hess, ta có thể thiết lập sơ đồ sau đây :



Hình 7–5. Sơ đồ tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng hidro hóa etilen dựa vào thiêu nhiệt.

Theo định luật Hess ta có :

$$\Delta H_x = 337,230 + 68,317 - 372,820 = 32,727 \text{ kcal/mol}$$

Trong tính toán nhiệt hóa học, khi biết thiêu nhiệt của một hợp chất có thể tính được dễ dàng sinh nhiệt của nó và ngược lại.

Ví dụ 9 : Tính sinh nhiệt của rượu metylic CH_3OH, nếu biết thiêu nhiệt của CH_3OH, C và H_2.

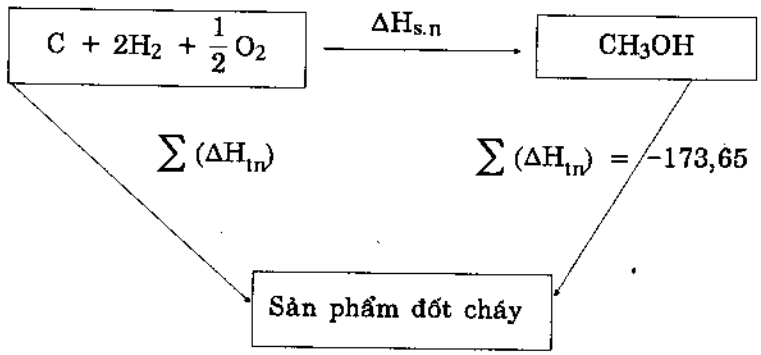
Ta có :

$$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 = CO_2 + 2H_2O \quad , \quad \Delta H_1 = -173,65\text{kcal}$$

$$C_{(th.ch)} + O_2 = CO_2 \quad , \quad \Delta H_2 = -94,05\text{kcal}$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O \quad , \quad \Delta H_3 = -68,32\text{kcal}$$

Sinh nhiệt của phản ứng tạo thành CH_3OH được tính toán theo sơ đồ sau (Hình 7.6) :



Hình 7–6. Sơ đồ tính sinh nhiệt của phản ứng dựa vào thiêu nhiệt

Theo sơ đồ ta có :

$$\Delta H_{Sn} = -94,05 - 2.68,32 - (-173,65) = -57,04 kcal/mol$$

Đây là một ví dụ điển hình về cách tính sinh nhiệt dựa vào thiêu nhiệt. Đối với các chất hữu cơ phương pháp này rất phổ biến vì thiêu nhiệt dễ xác định hơn sinh nhiệt. Trong thực tế, thiêu nhiệt của các hợp chất hữu cơ thường có giá trị lớn hơn nhiều so với sinh nhiệt của chúng và so với hiệu ứng nhiệt của các phản ứng giữa chúng với nhau.

Có trường hợp cùng một hiệu ứng nhiệt có thể gọi vừa là thiêu nhiệt vừa là sinh nhiệt.

Ví dụ đối với phản ứng : $C_{(th.ch)} + O_2 = CO_2$, $\Delta H = -94,05$ kcal/mol

Theo các định nghĩa trên, giá trị $\Delta H = -94,05$ kcal/mol này vừa là thiêu nhiệt của than chì, vừa là sinh nhiệt của khí CO_2. Cũng tương tự như vậy đối với phản ứng :

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O(l), \quad \Delta H = -68,32 \text{ kcal/mol},$$

giá trị $\Delta H = -68,32$ kcal/mol vừa là thiêu nhiệt của H_2, vừa là sinh nhiệt của H_2O lỏng.

Giá trị thiêu nhiệt tính cho 1kg các chất rắn hoặc lỏng, hoặc cho $1m^3$ các chất khí ở điều kiện chuẩn thường được gọi là năng suất tỏa nhiệt của các chất đó. Năng suất tỏa nhiệt của một số hợp chất thường gặp có các giá trị như sau :

Than đá	8.000kcal/kg
Dầu hỏa	11.000 –
Xăng	11.500 –
Cồn	6.500 –
Khí thắp	4.500kcal/m^3.

Trong nhiệt hóa học, người ta còn sử dụng khái niệm nhiệt độ cháy lí thuyết được định nghĩa là nhiệt độ đạt được trong quá trình đốt cháy hoàn toàn một chất ở điều kiện đoạn nhiệt.

Ví dụ 10. Tính nhiệt độ cháy lí thuyết khi đốt cháy CO bằng O_2 trong không khí, nếu điều kiện ban đầu là $t = 25^oC$, $p = 1atm$, cho biết thành phần của không khí là 79% N_2 và 21% O_2 theo thể tích và nhiệt dung của CO_2 và N_2 được tính theo phương trình :

$$C_{P,CO_2} = 10,55 + 2,16 . 10^{-3}T - \frac{2,04 . 10^5}{T^2}$$

$$C_{P.N_2} = 6,56 + 1,02 . 10^{-3}T$$

Sinh nhiệt của CO và CO_2 ở trạng thái tiêu chuẩn là -26,416 và 94,052 kcal/mol.

Phản ứng đốt cháy CO bằng không khí có thể viết như sau :

$$CO + \frac{1}{2} O_2 + \frac{1}{2} . \frac{79}{21} N_2 = CO_2 + \frac{79}{42} N_2$$

(nitơ không tham gia phản ứng, nhưng có mặt trong phản ứng).

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng này là :

$$\Delta H = \Delta H_{CO_2} - \Delta H_{CO} = -94,052 - (-26,416) = -67,636 \text{ kcal/mol}$$

Vì quá trình đốt cháy là đoạn nhiệt, nên hiệu ứng nhiệt của phản ứng được dùng để đốt nóng 1mol CO_2 tạo thành và 79/42 mol N_2 có mặt trong phản ứng. Do đó :

$$67636 = \int_{298}^{T} C_{P.CO_2} dT + \frac{79}{42} \int_{298}^{T} C_{P.N_2} dT$$

hay là :

$$67636 = \int_{698}^{T} (10,55 + 2,16 . 10^{-3}T - 2,04 . 10^5 T^{-2})dT + \frac{79}{42} \int_{298}^{T} (6,56 + 1,02 . 10^{-3}T)dT$$

Sau khi lấy tích phân ta được :

$$67636 = 10,55(T - 298) + \frac{2,16 . 10^{-3}}{2} (T^2 - 298^2) - 2,04 . 10^5 .$$

$$\left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{298}\right) + \frac{79}{42} . 6,56(T - 298) + \frac{79}{42} . 0,51 . 10^{-3}(T^2 - 298^2)$$

Sau khi khai triển và rút gọn ta được :

$$0,0020393T^3 + 23,08T^2 - 75398T + 20400 = 0.$$

Giải phương trình bậc ba này bằng phương pháp gần đúng, ta được $T \approx 2670$ K.

4. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ. Phương trình Kirchhoff

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hóa học phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào áp suất chỉ đáng kể ở áp suất cao còn ở áp suất thường thì có thể bỏ qua. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ do Kirchhoff tìm ra đầu tiên (1808) có ý nghĩa quan trọng trong thực tế.

Giả sử ta có phản ứng :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots \qquad (7.52)$$

trong đó các chất đầu (A_1, A_2,...) và các chất cuối (A'_1, A'_2,...) có thể ở trạng thái bất kì (rắn, lỏng hay khí).

Biến thiên entanpi ΔH của phản ứng có giá trị :

$$\Delta H = \sum H'_{i\,(\text{sảnphẩm})} - \sum H_{i\,(\text{chấtđầu})} \qquad (7.53)$$

$$= \nu'_1 H_1 + \nu'_2 H_2 + \ldots - \nu_1 H_1 - \nu_2 H_2 - \ldots$$

Để tìm sự phụ thuộc $\Delta H = f(T)$, ta lấy đạo hàm của ΔH theo T khi P = const :

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \nu'_1 \left(\frac{\partial H'_1}{\partial T}\right)_p + \nu'_2 \left(\frac{\partial H'_2}{\partial T}\right)_p + \ldots - \nu_1 \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p - \nu_2 \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p - \ldots$$

vì $\left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_p = C_{p,i}$ nên ta có :

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \nu'_1 C'_{p,1} + \nu'_2 C'_{p,2} + \ldots - \nu_1 C_{p,1} - \nu_2 C_{p,2} - \ldots = \Delta C_p$$

hoặc
$$d\Delta H = \Delta C_p dT \tag{7.54}$$

trong đó ΔC_p là hiệu số của tổng nhiệt dung của các sản phẩm và tổng nhiệt dung của các chất đầu. Phương trình (7.54) biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ ở dạng vi phân.

Lấy tích phân phương trình trên, ta được :

$$\Delta H_T = \Delta H_o + \int_o^T \Delta C_p dT \tag{7.55}$$

hoặc
$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \tag{7.56}$$

Phương trình (7.55) - (7.56) là các dạng của phương trình Kirchhoff.

Trong thực tế tùy thuộc vào điều kiện cụ thể, cả hai phương trình trên đều được sử dụng. Để tính tích phân trong các phương trình (7.55) và (7.56), cần biết sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ (xem § 6).

Có ba trường hợp đặc biệt gần đúng sau đây :

a) Trường hợp $\Delta C_p = 0$: tổng nhiệt dung của các sản phẩm bằng tổng nhiệt dung của các chất đầu. Khi đó :

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} = \text{const.}$$

nghĩa là hiệu ứng nhiệt không phụ thuộc nhiệt độ (hình 7.7a)

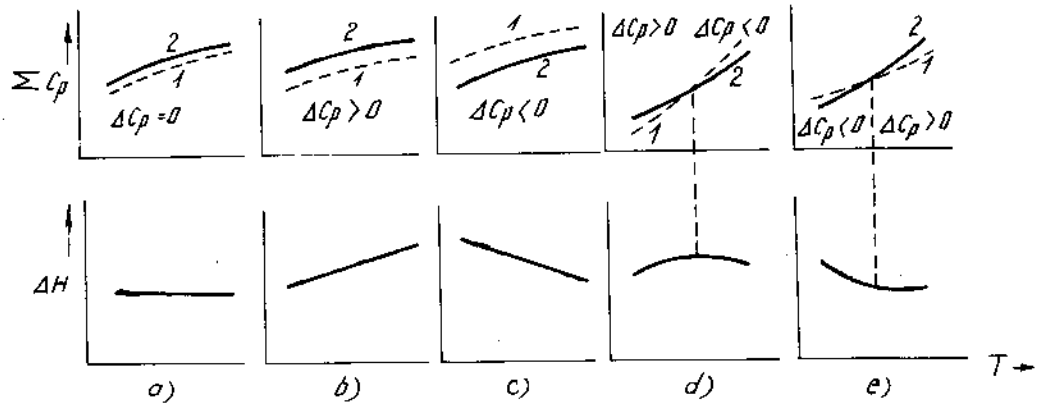
b) Trường hợp $\Delta C_p = \text{const}$: khi đó, ta có :

$$\Delta H_T = \Delta H_o + \Delta C_p T.$$

Đại lượng ΔH_o ở đây là một hằng số, không có ý nghĩa vật lí là entanpi của phản ứng ở T = 0K, vì hàm $\Delta C_p = f(T)$ thực tế sử dụng không được thỏa mãn ở vùng 0K. Nói chung, trong trường hợp này hiệu ứng nhiệt là một hàm tuyến tính của nhiệt độ : khi $\Delta C_p > 0$ (tổng nhiệt dung các chất cuối lớn hơn tổng nhiệt dung các chất đầu), thì ΔH đồng biến với T, (hình 7.7b) khi $\Delta C_p < 0$ (tổng nhiệt dung các chất đầu lớn hơn tổng nhiệt dung các chất cuối), thì ΔH nghịch biến với T (hình 7.7c).

c) Trường hợp $\Delta C_p \neq \text{const}$, nghĩa là ΔC_p phụ thuộc vào nhiệt độ T. Nói chung khi nhiệt độ tăng, nhiệt dung của tất cả các chất đều tăng nhưng với các mức độ khác nhau, vì vậy ΔC_p có thể nhận các giá trị khác nhau. Nếu $\Delta C_p > 0$ thì ΔH đồng biến với T, còn nếu $\Delta C_p < 0$ thì ΔH nghịch biến với T. Nếu các đường biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt độ của tổng nhiệt dung các chất đầu và các chất cuối cắt nhau ($\Delta C_p = 0$) thì tại nhiệt độ đó, hiệu ứng nhiệt ΔH có giá trị cực đại hoặc cực tiểu (hình 7.7d và e).

Các phương trình và sự biện luận ở trên hoàn toàn có thể áp dụng đối với hiệu ứng nhiệt đẳng tích khi thay ΔH và C_p bằng ΔU và C_v.



Hình 7–7. Sự phụ thuộc của tổng nhiệt dung $\sum C_p$ của các chất đầu (đường 1) và các chất cuối (đường 2) và của hiệu ứng nhiệt ΔH vào nhiệt độ.

BÀI TẬP

1. Chứng minh rằng, trong biểu thức của nguyên lí I $\delta Q = dU + PdV$, đại lượng δQ trong trường hợp chung không phải là vi phân toàn phần.

2. Trong trường hợp nào nhiệt dung đẳng áp C_p và đẳng tích C_v của một chất có thể bằng nhau ?

3. Chứng minh rằng đối với một chất bất kì thì :

$$C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

4. Xác định nhiệt ngưng tụ một mol hơi nước thành nước lỏng ở p = 1atm, t = 25°C, dựa vào các dữ kiện cho ở điều kiện áp suất và nhiệt độ trên như sau :

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O_{(h)},\ \Delta H_1 = -57{,}798 \text{ kcal/mol}$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O_{(l)},\ \Delta H_2 = -68{,}317 \text{ kcal/mol}$$

5. Tính công giãn nở đẳng nhiệt của khí thực tuân theo phương trình trạng thái : $PV = nRT - \frac{n^2a}{V}$, từ thể tích V_1 đến V_2.

6. Xác định hiệu ứng nhiệt ΔH của phản ứng hình thành tinh thể $Al_2(SO_4)_3$ từ tinh thể Al_2O_3 và khí SO_3 ở điều kiện 1 atm và 25°C. Biết rằng ở điều kiện nhiệt độ và áp suất ấy, sinh nhiệt của Al_2O_3, SO_3 và $Al_2(SO_4)_3$ có giá trị là -399,09, -94,45 và -820,98 kcal/mol.

7. Xác định nhiệt nóng chảy ΔH_{nc} của nước đá ở -10°C từ các dữ kiện sau đây của nước :

$$C_{p,r} = 9 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$C_{p,l} = 18 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Nhiệt nóng chảy của nước ở 0°C, $\Delta H_{nc(273K)} = 1435$ cal/mol

8. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng :

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

ở 25°C và 1atm là ΔH_p = 9838 cal. Tìm hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở 1000°C, cho biết nhiệt dung đẳng áp $C_p(cal.mol^{-1}.K^{-1})$ của các chất tham gia và tạo thành trong phản ứng trên có các giá trị sau :

$$C_{p,CO} = 6,3424 + 1,8363.10^{-3}T - 0,2801 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$C_{p,H_2O} = 7,219 + 2,374.10^{-3}T - 0,267. 10^{-6}T^2$$

$$C_{p,CO_2} = 6,396 + 10,100.10^{-3}T - 3,405 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$C_{p,H_2} = 6,9469 + 0,1999.10^{-3}T + 0,4808 \cdot 10^{-6}T^2$$

9. Chứng minh rằng, đối với quá trình đốt nóng khí lí tưởng, ta có :

$$\Delta U + (P_2V_2 - P_1V_1) = n\overline{C}_p(T_2 - T_1)$$

10. Xuất phát từ phương trình $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P$, chứng minh rằng, đối với khí tuân theo phương trình trạng thái PV = RT thì $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$.

11. Theo định nghĩa $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$, thường người ta viết $dU = C_vdT$. Trong thực tế ứng với điều kiện nào thì $dU = C_vdT$.

12. Chứng minh rằng công của quá trình giãn nở đoạn nhiệt thuận nghịch một mol khí lí tưởng được biểu diễn bằng phương trình.

$$A = C_vT_1\left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{R}{C_p}}\right]$$

nếu C_p và C_v không phụ thuộc vào nhiệt độ.

13. Cho các công thức sau đây :

a) $C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

b) $C_p - C_v = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 : \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

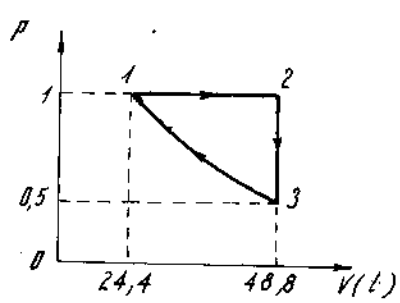
c) $C_p - C_v = TV\frac{\alpha^2}{\beta}$

trong đó $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ và $\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

Chứng minh rằng đối với khí lí tưởng các công thức này có thể đơn giản hóa thành công thức : $C_p - C_v = R$.

14. Chứng minh rằng, nếu

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ thì } \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$$



Hình 7–8. Chu trình thuận nghịch trong bài tập 16.

15. Chứng minh dU, dH là vi phân toàn phần, còn δQ và δA không phải là vi phân toàn phần.

16. Một mol khí lí tưởng đơn nguyên tử thực hiện một chu trình thuận nghịch được biểu diễn trên hình 7.8.

Xác định các đại lượng để trống trong 2 bảng sau :

Điểm	P(atm)	V(*l*)	T(K)
1	1	24,4	300
2	1	48,8	. . .
3	0,5	48,8	. . .

Giai đoạn	Tính chất	Q	A	ΔU	ΔH
1 → 2	P = const	. . .	. . .	. . .	. . .
2 → 3	V = const	. . .	. . .	. . .	. . .
3 → 1	T =const	. . .	. . .	. . .	. . .
Chu trình		. . .	. . .	. . .	. . .

17. Tính nhiệt độ cuối cùng, sau khi giãn nở đoạn nhiệt thuận nghịch 100g khí agon từ 10 đến 50 lít, nhiệt độ ban đầu là 25°C.

18. Trong một bình nhiệt lượng kế, người ta trộn 50g nước đá ở 0°C và 150g nước ở 50°C. Tìm nhiệt độ cuối cùng, nếu nhiệt nóng chảy của nước ΔH_{nc} = 80cal/g và tỉ nhiệt của nước là $C_p = 1\ cal\ .\ g^{-1}\ .\ K^{-1}$.

19. Giá trị nhiệt lượng của các thực phẩm có thể được xác định dựa vào thiêu nhiệt của chúng. Ở 37°C, thiêu nhiệt của mỡ gà là ΔH_{tn} = 10kcal/g. Hãy xác định thiêu nhiệt chuẩn ΔH^o_{tn} của nó ở 37°C, biết rằng phản ứng đốt cháy trong trường hợp này là :

$$C_{20}H_{32}O_{2(r)} + 27O_{2(k)} = 20CO_{2(k)} + 16H_2O_{(l)}$$

20. a) Thiêu nhiệt chuẩn của axit benzoic (C_6H_5COOH) có giá trị $\Delta H_{298(th.nh)}$ = = 771,72 kcal/mol. Tìm ΔH^o và ΔU^o sinh nhiệt của nó ở nhiệt độ 298K.

b) Tìm ΔH^o sinh nhiệt của axit benzoic ở 373 K, dựa vào các dữ kiện sau đây :

Chất	C_6H_5COOH	$C_{(r)}$	$H_{2(k)}$	$O_{2(k)}$
$C_p(cal\ .\ mol^{-1}\ .\ K^{-1})$	35,1	2,0	4,9	5,0

Các giá trị này không thay đổi trong khoảng nhiệt độ khảo sát.

21. Phản ứng : $3A_{2(k,1atm)} = 2A_{3(k.1atm)}$ có $\Delta H^o_{300} = -35$ kcal :

Sự phụ thuộc nhiệt dung của các chất vào nhiệt độ trong khoảng 300 - 500 K tuân theo phương trình.

$$\overline{C}^o_p = a + bT + cT^{-2}\ (cal\ .\ mol^{-1}\ .\ K^{-1})$$

Chất	a	$b.10^3$	$c.10^{-5}$
$A_{2(k)}$	2	2	4
$A_{3(k)}$	6	5,5	8

Hãy xác định ΔH^o của phản ứng trên trong khoảng nhiệt độ 300 - 500K.

22. Tìm phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của ΔH^o vào nhiệt độ của phản ứng.

$$A_{(r)} + 2B_{2(k)} = AB_{4(k)}$$

với $\Delta H^o_{300} = 500$ kcal, cho biết :

đối với $A_{(r)} : \overline{C}_p = 5 + 3 . 10^{-3}T$

đối với $B_{2(k)} : \overline{C}_p = 6 + 4 . 10^{-3}T$.

đối với $AB_{4(k)} : \overline{C}_p = 7 + 5 . 10^{-3}T$

23. Phản ứng $2A_{(k)} = A_{2(k)}$

Có $\Delta C_p = 1 + 2 . 10^{-3}T$ (cal . K^{-1}) và $\Delta H^o_{298} = -5$kcal.

Hãy xác định nhiệt độ của phản ứng, mà tại đó $\Delta H^o = 0$

24. Nhiệt dung thực của nhôm là

$$C_p = 0,1830 + 1,096 . 10^{-4}T.$$

Nhôm nóng chảy ở 658,5°C và nhiệt nóng chảy của nó là $\Delta H_{nc} = 92,4$ cal/g. Hãy tính nhiệt lượng cần thiết để làm nóng chảy 500g nhôm, nếu nhiệt độ ban đầu của nó là 25°C.

25. Ở 25°C, phản ứng giữa 10g natri với một lượng nước đủ lớn, tỏa ra 19090 cal. Phản ứng giữa 20g natri oxit với một lượng nước đủ lớn, tỏa ra 18345cal. Sinh nhiệt của nước lỏng là 68317 cal. Tính nhiệt tạo thành natri oxit ở 25°C.

26. Hãy xác định biến thiên nội năng khí hóa hơi 20g rượu etylic ở nhiệt độ sôi (86°C) cho biết nhiệt hóa hơi của rượu $\Delta H_{hh} = 220,4$ cal/g, thể tích riêng của hơi ở nhiệt độ sôi là 607 cm^3/g, thể tích lỏng có thể bỏ qua.

27. Một bình chứa một trong hai khí nitơ hoặc agon ở 298K. Khi giãn nở đột ngột từ 5 đến 6 lít thì nhiệt độ giảm 15°. Hỏi khí trong bình là khí gì ?

28. Ở 25°C, than chì và kim cương có thiêu nhiệt là -94,052 và -94,505 kcal/mol, tỉ nhiệt là 0,172 và 0,121 cal/g. Tìm hiệu ứng nhiệt của quá trình chuyển than chì thành kim cương ở 0°C.

CHƯƠNG III

NGUYÊN LÍ II CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

§ 8. MỞ ĐẦU

Nguyên lí I của nhiệt động học khẳng định rằng năng lượng có thể chuyển hóa từ dạng này sang dạng khác theo các tỉ lệ tương đương nghiêm ngặt.

Theo ý nghĩa đó, mọi quá trình xảy ra trong tự nhiên đều phải tuân theo nguyên lí I. Tuy nhiên điều đó không có nghĩa là bất cứ quá trình nào không mâu thuẫn với nguyên lí I đều có khả năng xảy ra. Chẳng hạn, nhiệt không thể tự nó truyền từ vật lạnh sang

vật nóng, mặc dầu sự phân bố lại năng lượng trong hệ như vậy không mâu thuẫn gì với nguyên lí I. Hoặc trong thực tế ta thấy rằng, tất cả các dạng công khác nhau có thể chuyển hoàn toàn thành nhiệt, ví dụ ma sát biến thành nhiệt, trong khi đó chỉ có thể chuyển một phần nhiệt thành công trong một chu trình nào đó, ví dụ trong các động cơ nhiệt. Ý nghĩa của nguyên lí II của nhiệt động học chính là ở chỗ nó cho phép xác định được những quá trình nào có khả năng xảy ra trong những điều kiện đã cho và giới hạn của chúng, đồng thời cho phép xác định những điều kiện bên ngoài cần thiết, để cho một quá trình nào đó có thể tiến hành theo hướng mong muốn. Điều này có ý nghĩa rất lớn cả về lí thuyết và thực tiễn trong khoa học và kĩ thuật.

Tương tự như nguyên lí I khẳng định nội năng là một hàm trạng thái nguyên lí II khẳng định sự tồn tại của một hàm trạng thái mới đối với trạng thái cân bằng của hệ cô lập, đó là entropi. Nhưng khác với nguyên lí I mang tính chất tuyệt đối, nguyên lí II có tính giới hạn và mang tính chất thống kê.

§9. CÁC QUÁ TRÌNH TỰ DIỄN BIẾN VÀ KHÔNG TỰ DIỄN BIẾN

Tất cả các quá trình xảy ra trong thế giới tự nhiên, ở những điều kiện khác nhau theo ý muốn hoặc không theo ý muốn con người, có thể chia ra thành ba loại.

1. Loại thứ nhất bao gồm những quá trình mà muốn thực hiện nó cần được cung cấp công từ bên ngoài, công đó tỉ lệ với độ biến đổi của quá trình. Ví dụ, quá trình nâng một vật từ thấp lên cao, sự điện phân, sự chuyển nhiệt từ vật lạnh sang vật nóng, sự tích điện ắc quy v.v...

2. Loại thứ hai bao gồm các quá trình mà sự tiến hành nó không đòi hỏi cung cấp công và kết quả của quá trìnhh cũng không sản ra công nào cả. Ví dụ sự lăn của viên bi trên mặt phẳng nằm ngang, sự dao động của con lắc không có ma sát, sự chuyển động của các electron xung quanh hạt nhân nguyên tử hay của vệ tinh nhân tạo hoặc tầu vũ trụ quanh quả đất trên những quỹ đạo xác định.

3. Loại thứ ba bao gồm các quá trình tự diễn biến không đòi hỏi phải tiêu tốn công mà lại sinh công, công này tỉ lệ với độ biến đổi của quá trình. Ví dụ, sự chảy từ cao xuống thấp của một thác nước, sự phóng điện của một ắc quy, sự chiếu sáng và tỏa nhiệt của mặt trời, nhiều phản ứng hóa học.

Thuộc loại thứ nhất là các quá trình không tự diễn biến, được gọi là các quá trình âm, thuộc loại thứ hai và thứ ba là các quá trình tự diễn biến, được gọi là các quá trình dương. Trong các hệ cô lập, chỉ có thể xảy ra các quá trình tự diễn biến (quá trình dương). Ví dụ : Khi cho hai vật có nhiệt độ khác nhau tiếp xúc với nhau, thì nhiệt chỉ có thể truyền từ vật có nhiệt độ cao sang vật có nhiệt độ thấp cho tới khi nhiệt độ của chúng ngang nhau. Quá trình ngược lại tự nó sẽ không xảy ra chừng nào hai vật còn được xem là một hệ cô lập, mặc dầu điều này không mâu thuẫn với nguyên lí I. Tất cả các quá trình tự diễn biến theo một chiều trong thiên nhiên đều có đặc tính chung sau đây : các quá trình tự diễn biến trong hệ cô lập chỉ xẩy ra theo chiều thủ tiêu khả năng sinh công. Trong ví dụ trên, sự chênh lệch về nhiệt độ tạo ra khả năng sinh công và quá trình truyền nhiệt từ vật nóng sang vật lạnh chính là nhằm thủ tiêu khả năng sinh công đó. Kết luận này không thể suy ra từ nguyên lí I, hoặc bằng biện luận lô gích được mà chỉ có thể xem như hệ quả một quy luật chung được xây dựng trên cơ sở tổng kết các kinh nghiệm thực tiễn và được gọi là nguyên lí II của nhiệt động học.

§10. NGUYÊN LÍ II CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

Nguyên lí II của nhiệt động học thường gây khó khăn ban đầu trong việc tiếp thu, vì nguyên lí này khẳng định sự tồn tại của entropi là một hàm trạng thái đối với hệ cân

bằng, nhưng khái niệm entropi khá trừu tượng, nó không thể đo được trực tiếp bằng thực nghiệm như nhiệt độ, thể tích v.v... Giá trị của nó chỉ có thể tính toán qua công thức. Công thức dùng để định nghĩa entropi có thể rút ra bằng nhiều cách khác nhau, bản thân nguyên lí II cũng có nhiều cách phát biểu khác nhau. Đối với người mới tìm hiểu vấn đề thì điều này có thể gây ra sự bối rối nhất định

Về mặt lịch sử, nguyên lí II được xây dựng trên cơ sở nghiên cứu sự hoạt động của các động cơ nhiệt ở thế kỷ XIX. Carnot là người đầu tiên trong công trình "Những suy nghĩ về động lực của ngọn lửa và các động cơ có khả năng phát triển các lực ấy" (1824) (mặc dầu xuất phát từ quan niệm sai lầm về nhiệt tố) đã chứng minh một cách đúng đắn định lí về sự không phụ thuộc của hệ số tác dụng hữu ích của các động cơ nhiệt làm việc theo một chu trình xác định (chu trình carnot) vào chất sinh công trong chu trình đó. Về sau khoảng 1850 - 1851 Clausius và Thomson (còn có tên là Kelvin), sau khi vứt bỏ quan niệm về nhiệt tố lại chứng minh được sự đúng đắn của định lí Carnot.

Đó là những mốc cơ bản trong lịch sử hình thành nguyên lí II.

Vì không thể đi ngay vào khái niệm entropi, nên ta bắt đầu trình bày nguyên lí II bằng việc phân tích sự khác nhau giữa hai quá trình liên quan đến sự hoạt động của bất kì động cơ nhiệt nào, đó là quá trình chuyển công thành nhiệt và ngược lại, quá trình chuyển nhiệt thành công.

Kinh nghiệm thực tiễn cho thấy rằng công có thể biến hoàn toàn thành nhiệt, nhưng ngược lại nhiệt không thể biến hoàn toàn thành công. Đó là một quy luật của tự nhiên. Ví dụ khi cho hai vật có bề mặt gồ ghề chà sát lên nhau ta phải dùng lực để thắng sức cản của sự gồ ghề đó và kết quả duy nhất nhận được là hai vật nóng lên. Như vậy công ma sát đã biến hoàn toàn thành nhiệt. Nhưng nếu một động cơ nhiệt lấy một lượng nhiệt Q_1 từ một nguồn nóng nào đó thì không bao giờ Q_1 có thể biến hoàn toàn thành công, có nghĩa là kết quả của quá trình không chỉ là sự mất nhiệt của nguồn nóng và sự nhận được công tương ứng. Bên cạnh kết quả đó còn xảy ra những biến đổi khác không tránh khỏi sau đây :

- Đối với một quá trình không khép kín thì một phần nhiệt Q_2 nào đó của Q_1 có thể được dùng để đốt nóng chất sinh công, bộ phận chuyển lực và môi trường nói chung.

- Đối với một quá trình khép kính (chu trình) thì tuy chất sinh công trở lại trạng thái ban đầu nhưng lượng nhiệt Q_2 vẫn bị mất đi cho môi trường. Môi trường ở đây đóng vai trò của nguồn lạnh.

Nếu ta gọi sự biến đổi trạng thái của chất sinh công và của môi trường do kết quả nhận nhiệt là sự bổ chính thì những điều vừa trình bày có thể tóm tắt như sau : quá trình chuyển nhiệt thành công đòi hỏi có sự bổ chính, còn quá trình chuyển công thành nhiệt không đòi hỏi sự bổ chính nào cả. Nếu gọi Q là lượng nhiệt lấy ở nguồn nóng, A là lượng công nhận được trong chu trình và dùng mũi tên để chỉ chiều của quá trình thì hai vế của mệnh đề trên đây có thể được công thức hóa bằng hai biểu thức sau đây :

$$Q \underset{\rightarrow}{>} A \qquad (10.1)$$

và

$$A \underset{\rightarrow}{=} Q \qquad (10.2)$$

có nghĩa là trong khi công có thể biến hoàn toàn thành nhiệt (10.2) thì nhiệt chỉ có thể biến một phần thành công (10.1), còn một phần không tránh khỏi bị mất cho môi trường (nguồn lạnh). Ý nghĩa của nguyên lí II là nó cho phép xác định chiều hướng của các quá trình. Các hệ thức (10.1) và (10.2) cho thấy bản chất, tính một chiều của nhiều quá trình trong tự nhiên. Bản chất đó bắt nguồn từ tính "không bình đẳng" của hai quá trình

chuyển nhiệt thành công và chuyển công thành nhiệt. Vì vậy có thể xem hai hệ thức (10.1) và (10.2) là một cách phát biểu của nguyên lí II. Ngoài ra, trong quá trình hình thành, nguyên lí này đã được phát biểu bằng nhiều cách khác nhau. Ở đây ta nêu ra hai cách phát biểu kinh điển của Clausius và của Thomson.

Cách phát biểu của Clausius : *Không thể chế tạo được một động cơ hoạt động theo chu trình mà kết quả duy nhất là sự chuyển nhiệt từ vật lạnh hơn sang vật nóng hơn* (còn gọi là *định đề Clausius*).

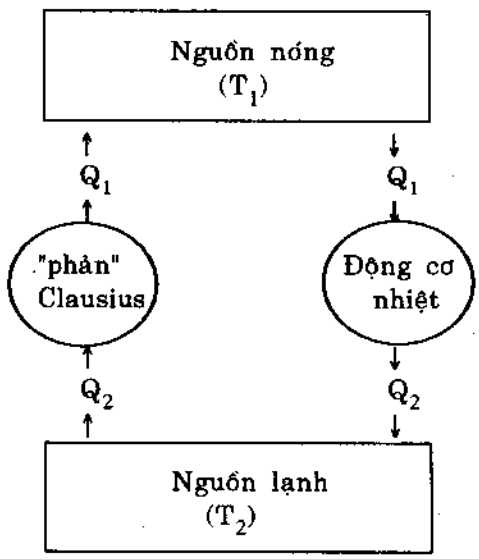
Cách phát biểu của Thomson : *không thể chế tạo được một động cơ hoạt động theo chu trình mà kết quả duy nhất là sự chuyển nhiệt thành công* (còn gọi là *định đề Thomson*).

Nếu gọi động cơ vĩnh cửu loại một là động cơ hoạt động theo chu trình, sản ra công mà không nhận năng lượng từ bên ngoài, thì nguyên lí I của nhiệt động học có thể phát biểu : *không thể có động cơ vĩnh cửu loại một.*

Cũng tương tự như vậy, nếu gọi động cơ vĩnh cửu loại hai là động cơ hoạt động theo chu trình, có thể chuyển hoàn toàn nhiệt thành công mà không có sự bổ chính (tức không mất nhiệt cho môi trường) thì định đề Thomson còn có thể phát biểu như sau : *không thể có động cơ vĩnh cửu loại hai.*

Vì sao trong các cách phát biểu trên đây đều nhấn mạnh đến tính chu trình trong hoạt động của động cơ ? Đó là vì, ví dụ khi cho khí lí tưởng giãn nở một lần trong điều kiện đẳng nhiệt $\Delta U = 0$ thì theo nguyên lí I, ta có $Q = A$, nghĩa là nhiệt lấy ở bình điều nhiệt có thể biến hoàn toàn thành công. Chỉ đối với chu trình thì hệ thức (10.1) mới là bắt buộc.

Định đề Thomson về thực chất là một cách diễn đạt hệ thức (10.1). Còn định đề Clausius thì tương đương với định đề Thomson. Điều này có thể chứng minh bằng phương pháp phản chứng như sau.



Hình 10–1.
Sơ đồ chứng minh sự tương đương giữa định đề Clausius và định đề Thomson về nguyên lí II.

Giả thiết có một động cơ làm việc phản lại định đề Clausius bằng cách lấy một lượng nhiệt Q_2 từ nguồn lạnh ở nhiệt độ T_2 và chuyển toàn bộ lượng nhiệt đó cho nguồn nóng ở nhiệt độ $T_1 > T_2$ (hình 10.1). Song song với động cơ này người ta lắp một động cơ nhiệt làm việc tuân theo hệ thức (10.1), nó lấy từ nguồn nóng lượng nhiệt Q_1 và chuyển cho nguồn lạnh lượng nhiệt Q_2. Như vậy nguồn lạnh không có gì thay đổi, còn kết quả hoạt động của hai động cơ là sự chuyển hoàn toàn lượng nhiệt $Q = Q_1 - Q_2$ lấy ở nguồn nóng thành công. Điều này trái với hệ thức (10.1) và định đề Thomson. Một động cơ làm việc phản lại định đề Clausius thì đồng thời cũng phản lại định đề Thomson. Vậy hai định đề này là tương đương nhau và có cùng nội dung với hệ thức (10.1).

§11. CÁC QUÁ TRÌNH THUẬN NGHỊCH VÀ KHÔNG THUẬN NGHỊCH

Quá trình chuyển hệ từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 được gọi là thuận nghịch nếu quá trình ngược lại có khả năng đưa hệ và môi trường xung quanh trả về trạng thái đầu. Nếu không thỏa mãn điều kiện đó (thay đổi trạng thái môi trường) thì quá trình được gọi là không thuận nghịch.

Trong nhiệt động học, các quá trình được xét chủ yếu liên quan đến sự biến đổi giữa công và nhiệt. Trong sự biến đổi này, nguyên lí II khẳng định công có thể biến hoàn toàn thành nhiệt, nhưng ngược lại nhiệt không thể biến hoàn toàn thành công, một phần nhiệt được thải ra môi trường, làm thay đổi trạng thái của môi trường. Xuất phát từ định nghĩa trên và dựa vào các hệ thức (10.1) và (10.2) ta có thể đưa ra một định nghĩa cụ thể hơn về quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch xảy ra trong một hệ kín.

Quá trình chuyển hệ từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 được gọi là thuận nghịch nếu như quá trình đó hoặc quá trình ngược lại không liên quan đến sự chuyển nhiệt thành công. Nếu không thỏa mãn điều kiện đó thì quá trình là không thuận nghịch.

Cần phân biệt khái niệm về quá trình thuận nghịch (không thuận nghịch) và khái niệm về quá trình cân bằng (không cân bằng).

Khái niệm về quá trình thuận nghịch áp dụng đối với cả hệ khảo sát và môi trường xung quanh. Điều kiện bắt buộc của tính thuận nghịch là sau khi thực hiện chu trình, hệ trở về trạng thái ban đầu và không để lại một biến đổi nào trong môi trường xung quanh. Khái niệm về quá trình cân bằng mà các điều kiện của nó đã xét ở §3 chỉ áp dụng đối với hệ khảo sát mà không xét đến sự thay đổi trạng thái của môi trường. Như vậy khái niệm thuận nghịch rộng hơn khái niệm cân bằng, một quá trình là thuận nghịch thì cũng là cân bằng nhưng một quá trình cân bằng không nhất thiết là thuận nghịch. Chỉ đối với hệ cô lập (không trao đổi nhiệt và công với môi trường) thì hai khái niệm này tương đương nhau. Tuy nhiên trong thực tế hai khái niệm này thường được xem là một và không ảnh hưởng đến việc khảo sát tiếp theo, ví dụ trong điều kiện cô lập hay không cô lập người ta chỉ quan tâm đến hệ khảo sát.

Sau đây là một số ví dụ về quá trình không thuận nghịch.

1. Quá trình ma sát chuyển công thắng lực ma sát thành nhiệt là không thuận nghịch. Vì trong quá trình ngược lại người ta không thể chuyển toàn bộ nhiệt thành công đã hao phí lúc đầu. Một phần nhiệt được dùng để đốt nóng môi trường.

2. Quá trình chuyển nhiệt giữa hai vật có sự chênh lệch hữu hạn về nhiệt độ không thuận nghịch. Vì để trở về trạng thái ban đầu người ta phải thực hiện quá trình chuyển nhiệt từ vật lạnh sang vật nóng qua dạng công bằng một động cơ nhiệt, trong đó một phần nhiệt không tránh khỏi chuyển ra môi trường đóng vai trò nguồn lạnh.

3. Quá trình giãn nở khí vào chân không (áp suất ngoài bằng không) là không thuận nghịch. Vì quá trình ngược lại (nén khí) không thể không dùng công, công đó sẽ biến thành nhiệt đốt nóng khí. Để cho nhiệt độ của khí không thay đổi cần phải chuyển nhiệt thành công, quá trình đó sẽ không thực hiện được nếu không chịu mất một ít nhiệt cho môi trường.

4. Quá trình khuếch tán là không thuận nghịch. Thật vậy, giả sử trong bình có hai khí ngăn cách nhau bằng một vách ngăn. Khi bỏ vách ngăn, hai khí sẽ khuếch tán vào nhau. Để trở lại trạng thái ban đầu ta phải nén từng khí một và để cho khí khỏi nóng lên ta phải biến nhiệt thành công, điều này sẽ không thực hiện được nếu không có sự bổ chính (tức môi trường sẽ nóng lên).

Trong thực tế không có một quá trình nào là tuyệt đối thuận nghịch mà chỉ có các quá trình không thuận nghịch. Trong lúc đó nhiệt động học cổ điển chỉ áp dụng đối với các quá trình thuận nghịch. Sở dĩ như vậy, vì trong thực tế ta có thể tiến hành các quá trình rất gần với điều kiện thuận nghịch và do đó có thể áp dụng được các phương trình đối với quá trình thuận nghịch, cũng giống như ta áp dụng phương trình khí lí tưởng đối với các khí gần lí tưởng.

Ta đã biết, đối với hệ kín, có sự trao đổi nhiệt và công, thì không thể thực hiện được quá trình thuận nghịch. Tuy vậy, nếu các quá trình đó được tiến hành ở điều kiện cân

bằng (xem định nghĩa về quá trình cân bằng ở §3) thì cũng có thể xem như gần thuận nghịch. Sau đây là một số ví dụ về quá trình cân bằng và gần thuận nghịch.

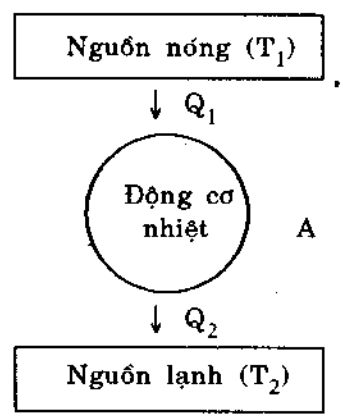
1. Sự chuyển động của pit tông trong xi lanh khi áp suất ở hai phía của pit tông chỉ chênh nhau một đại lượng vô cùng nhỏ.

2. Quá trình kết tinh từ dung dịch bão hòa khi áp suất hoặc nhiệt độ biến đổi vô cùng nhỏ, làm bay hơi hoặc ngưng tụ dung môi, dẫn đến sự kết tinh hoặc hòa tan chất tan vô cùng chậm.

3. Hai nguyên tố ganvanic mắc ngược nhau sao cho sức điện động chung bằng không. Khi đó chỉ thay đổi sức điện động một đại lượng rất nhỏ, cỡ $\pm 10^{-6}$ von có thể cho phản ứng trong nguyên tố chạy theo chiều thuận hay chiều nghịch.

§12. ĐỘNG CƠ NHIỆT - CHU TRÌNH CARNOT

1. Động cơ nhiệt : Động cơ nhiệt là thiết bị dùng để chuyển nhiệt thành công. Theo nguyên lí II một động cơ nhiệt khi làm việc phải tiếp xúc ít nhất với hai nguồn nhiệt là nguồn nóng có nhiệt độ T_1 và nguồn lạnh có nhiệt độ T_2, trong đó $T_1 > T_2$. Quá trình chuyển nhiệt thành công trong động cơ nhiệt được biểu diễn bằng sơ đồ sau đây (hình 12.1).



Hình 12-1. Sơ đồ chuyển nhiệt thành công trong động cơ nhiệt làm việc giữa hai nguồn nhiệt.

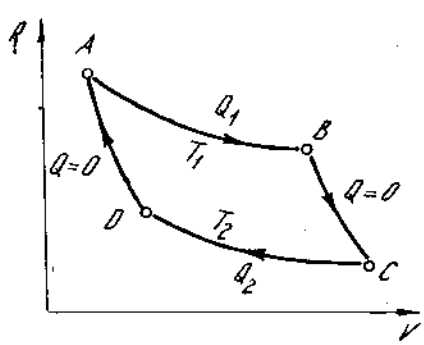
Theo sơ đồ này, động cơ lấy từ nguồn nóng một lượng nhiệt Q_1 và chuyển cho nguồn lạnh lượng nhiệt Q_2. Công nhận được sẽ là :

$$A = Q_1 - Q_2$$

Tỉ số : $$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \qquad (12.1)$$

được gọi là *hệ số tác dụng hữu ích* của động cơ nhiệt, đó là tỉ số giữa công A nhận được và lượng nhiệt Q_1 mà hệ lấy từ nguồn nóng. Rõ ràng $\eta < 1$.

Trong thực tế, sự chuyển nhiệt thành công đã được nghiên cứu và áp dụng từ thế kỉ 18, nhưng mãi đến năm 1824 kĩ sư Carnot người Pháp mới xây dựng được chu trình thuận nghịch lí tưởng gọi là chu trình Carnot.



Hình 12-2. Sơ đồ chu trình Carnot thuận nghịch trong hệ trục P, V.

2. Chu trình Carnot. Chu trình Carnot là một chu trình thuận nghịch lí tưởng được thực hiện trong động cơ nhiệt, gồm hai đường đẳng nhiệt thuận nghịch (AB và CD) và hai đường đoạn nhiệt thuận nghịch (BC và AD) như được biểu diễn trong hệ trục (P, V) trên hình (12.2).

Chu trình Carnot được tiến hành như sau : Giả sử chất sinh công là một mol khí lí tưởng. Hệ xuất phát từ trạng thái đầu A có thể tích V_A và nhiệt độ T_1. Cho hệ giãn nở đẳng nhiệt thuận nghịch (T_1 = const) đến thể tích V_B ứng với điểm B. Công giãn nở A_1 do hệ sinh ra bằng lượng nhiệt Q_1 mà hệ nhận được, nghĩa là

$$A_1 = Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \qquad (12.2)$$

Sau đó cho hệ giãn nở đoạn nhiệt (Q = 0) từ thể tích V_B đến V_c theo đường BC. Công do hệ sinh ra bằng độ giảm nội năng của hệ :

$$A_{II} = -\Delta U = C_v(T_1 - T_2) \tag{12.3}$$

Tiếp tục thực hiện quá trình nén khí đẳng nhiệt (T_2 = const) từ thể tích V_C đến V_D theo đường CD. Công tiêu tốn để nén khí bằng lượng nhiệt Q_2 mất đi :

$$A_{III} = -Q_2 = RT_2 \ln \frac{\overline{V}_D}{\overline{V}_c} = -RT_2 \ln \frac{\overline{V}_c}{\overline{V}_D} \tag{12.4}$$

Cuối cùng, hệ được nén đoạn nhiệt về trạng thái A ban đầu theo đường DA. Hệ nhận một công bằng độ tăng của nội năng :

$$A_{IV} = -\Delta U = C_v(T_2 - T_1) \tag{12.5}$$

Công của toàn bộ quá trình là :

$$\begin{aligned} A &= A_I + A_{II} + A_{III} + A_{IV} = \\ &= RT_1 \ln \frac{\overline{V}_B}{\overline{V}_A} + C_v(T_1 - T_2) + RT_2 \ln \frac{\overline{V}_D}{\overline{V}_c} + C_v(T_2 - T_1) = \\ &= RT_1 \ln \frac{\overline{V}_B}{\overline{V}_A} - RT_2 \ln \frac{\overline{V}_c}{\overline{V}_D} \end{aligned} \tag{12.6}$$

Quá trình BC là đoạn nhiệt, nên ta có :

$$T_1 \overline{V}_B^{\gamma - 1} = T_2 \overline{V}_C^{\gamma - 1}$$

Quá trình AD cũng là đoạn nhiệt, nên ta có :

$$T_1 \overline{V}_D^{\gamma - 1} = T_1 \overline{V}_A^{\gamma - 1}$$

Chia hai đẳng thức này cho nhau, ta nhận được

$$\left(\frac{\overline{V}_B}{\overline{V}_A}\right)^{\gamma - 1} = \left(\frac{\overline{V}_C}{\overline{V}_D}\right)^{\gamma - 1} \text{ hay } \frac{\overline{V}_B}{\overline{V}_A} = \frac{\overline{V}_C}{\overline{V}_D}$$

Như vậy, công của toàn chu trình là :

$$A = R(T_1 - T_2) \ln \frac{\overline{V}_B}{\overline{V}_A} = Q_1 - Q_2$$

Theo công thức (12.1) và (12.2) ta có :

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \overline{V}_B / \overline{V}_A}{RT_1 \ln \overline{V}_B / \overline{V}_A} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{12.7}$$

Như vậy hệ số tác dụng hữu ích của động cơ nhiệt làm việc theo chu trình Carnot thuận nghịch chỉ phụ thuộc nhiệt độ của nguồn nóng T_1 và nguồn lạnh T_2. Vì $T_1 > T_2$ nên $0 < \eta < 1$. Nếu $T_1 = T_2$ thì $\eta = 0$ và $A = 0$, có nghĩa là một động cơ nhiệt không thể sinh công nếu chỉ tiếp xúc với một nguồn nhiệt ở nhiệt độ không đổi.

Nếu $T_2 = 0$, thì $\eta = 1$, nhưng điều kiện này không thể thực hiện được, vì theo nguyên lí III của nhiệt động học thì không thể đạt được (không tồn tại) nhiệt độ không tuyệt đối (0 K).

Trên cơ sở của biểu thức (12.7), Carnot đã đưa ra hai định lí như sau :

1. Hệ số tác dụng hữu ích của một động cơ nhiệt (η) làm việc theo chu trình Carnot thuận nghịch không phụ thuộc vào bản chất của chất sinh công, mà chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ của nguồn nóng và nguồn lạnh.

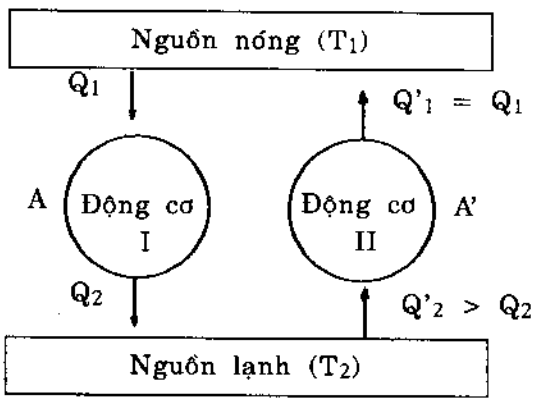
2. Hệ số tác dụng hữu ích của chu trình Carnot thuận nghịch có giá trị lớn hơn hệ số tác dụng hữu ích của bất kì chu trình nào khác giữa hai nhiệt độ cho trước.

a) Chứng minh định lí Carnot thứ nhất.

Giả thiết có hai động cơ làm việc theo chu trình thuận nghịch Carnot giữa hai nhiệt độ T_1 và T_2 nhưng khác nhau về chất sinh công (hình 12.3). Giả thiết chất sinh công trong động cơ thứ nhất là khí lí tưởng, trong động cơ thứ hai là một chất khí hoặc chất lỏng bất kì.

Giả thiết động cơ thứ nhất nhận lượng nhiệt Q_1 từ nguồn nóng, trong quá trình làm việc nó thải cho nguồn lạnh lượng nhiệt Q_2, đồng thời sản ra công $A = Q_1 - Q_2$. Hệ số tác dụng hữu ích của động cơ thứ nhất là :

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$



Hình 12-3. Sơ đồ chứng minh định lí Carnot thứ nhất.

Giả thiết động cơ thứ hai làm việc giữa hai nguồn nhiệt ấy cũng nhận ở nguồn nóng một lượng nhiệt $Q'_1 = Q_1$ và giả thiết nó có hệ số tác dụng hữu ích nhỏ hơn, $\eta' < \eta$, điều đó có nghĩa là $Q'_2 > Q_2$.

Bây giờ giả thiết cho động cơ thứ hai làm việc theo chiều ngược lại, nghĩa là nó nhận nhiệt Q'_2 từ nguồn lạnh và thải nhiệt Q'_1 cho nguồn nóng bằng cách tiêu thụ công A' do động cơ I cung cấp. Nếu hai động cơ làm việc song song và ngược chiều như vậy thì trạng thái nhiệt động của nguồn nóng không thay đổi, vì $Q'_1 = Q_1$, còn nguồn lạnh mất lượng nhiệt $Q_2 - Q_2$, và kết quả thu được một công có giá trị bằng A – A'.

Điều này trái với nguyên lí II, vì không thể có một động cơ hoạt động chu kì, sinh ra công bằng cách lấy nhiệt từ một nguồn nhiệt duy nhất, như vậy η' không thể nhỏ hơn η. Cũng lí luận tương tự, nhưng cho động cơ II làm việc theo chiều thuận, động cơ I làm việc theo chiều nghịch, ta dễ dàng chứng minh được η' không thể lớn hơn η.

Như vậy chỉ có khả năng $\eta' = \eta$, nghĩa là hệ số tác dụng hữu ích của hai động cơ làm việc theo chu trình Carnot thuận nghịch trong cùng một khoảng nhiệt độ là bằng nhau và không phụ thuộc chất sinh công.

Có thể nảy sinh ra câu hỏi, tại sao còn cần phải chứng minh định lí Carnot thứ nhất, trong lúc bản thân biểu thức (12.7) đã không chứa đại lượng nào đặc trưng cho chất sinh công ? Vấn đề là ở chỗ, khi thiết lập hệ thức (12.7) ta đã sử dụng khí lí tưởng. Còn nếu dùng khí khác lí tưởng thì không có căn cứ gì để khẳng định trước rằng trong phương trình của η không chứa một đại lượng nào đó đặc trưng cho chất sinh công.

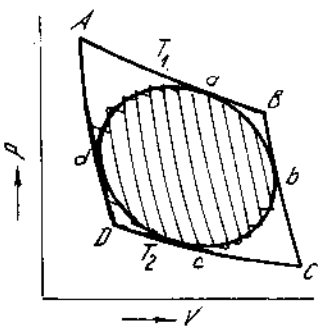
b) Chứng minh định lí Carnot thứ hai.

Giả thiết có một động cơ làm việc theo chu trình bất kì abcd (hình 12.4). Ta hãy thay chu trình này bằng một số rất lớn các chu trình Carnot nhỏ (mỗi chu trình đặc trưng bằng hai đường đẳng nhiệt và 2 đường đoạn nhiệt). Dễ hiểu rằng hệ số tác dụng hữu ích trung bình của tất cả các chu trình Carnot nhỏ sẽ xấp xỉ bằng hệ số tác dụng hữu ích của chu trình abcd, và trong trường hợp giới

hạn, khi số chu trình Carnot là vô cùng lớn thì chúng sẽ bằng nhau. Mặt khác giữa hai nhiệt độ giới hạn T_1 và T_2 ta có thể xây dựng chu trình Carnot AB.CD như được biểu diễn trên hình vẽ. Dễ hiểu rằng hệ số tác dụng hữu ích của mỗi chu trình Carnot nhỏ sẽ bé hơn hệ số tác dụng hữu ích của chu trình Carnot làm việc giữa T_1 và T_2, bởi vì.

$$\eta_i = \frac{(T_1)_i - (T_2)_i}{(T_1)_i} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Từ đó ta kết luận hệ số tác dụng hữu ích trung bình $\overline{\eta}_i$ của bất kì chu trình nào cũng không thể lớn hơn hệ số tác dụng hữu ích của chu trình Carnot làm việc trong cùng khoảng nhiệt độ.



Hình 12–4. Sơ đồ chứng minh định lí Carnot thứ hai

Cần lưu ý rằng, định lí Carnot thứ hai nhấn mạnh đến tính thuận nghịch của chu trình Carnot. Vì chỉ trong quá trình thuận nghịch thì công nhận được mới có giá trị cực đại.

Nếu tiến hành chu trình Carnot không thuận nghịch thì lượng nhiệt Q_2 mất cho nguồn lạnh sẽ lớn hơn, công nhận được $A = Q_1 - Q_2$ sẽ bé hơn so với trường hợp thuận nghịch và do đó hệ số tác dụng hữu ích sẽ bé hơn so với hệ thức (12.7), nghĩa là :

$$\eta_{ktn} = \frac{A}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad (12.8)$$

Cũng như vậy, đối với một chu trình bất kì nếu tiến hành trong điều kiện không thuận nghịch thì hệ số tác dụng hữu ích sẽ bé hơn so với điều kiện thuận nghịch.

Tóm lại chu trình Carnot thuận nghịch là chu trình cho hệ số tác dụng hữu ích cực đại khi động cơ làm việc giữa hai nhiệt độ cho sẵn.

Từ hệ thức (12.7) ta thấy rằng hệ số tác dụng hữu ích của một động cơ tỉ lệ với độ chênh lệch nhiệt độ giữa nguồn nóng và nguồn lạnh. Máy hơi nước có hệ số tác dụng hữu ích thấp chính là do độ chênh lệnh nhỏ giữa nhiệt độ sôi và nhiệt độ ngưng tụ của nước. Ngay đối với những đầu máy hơi nước hiện đại làm việc với hơi nước quá nóng (550°C) và bộ phận ngưng tụ ở nhiệt độ thấp (10°C) hệ số tác dụng hữu ích lí thuyết cũng chỉ đạt được 0,65 (tính theo phương trình 12.7), còn trong thực tế thì thấp hơn nhiều. Việc tìm một chất sinh công khác (ví dụ thủy ngân) có thể làm tăng được hệ số tác dụng hữu ích, tuy nhiên trong thực tế người ta vẫn dùng nước do nhiều ưu điểm của nó : nhiệt hóa hơi lớn, khối lượng riêng bé, tương đối trơ... Trong các động cơ đốt trong, nhờ sự bốc cháy xảy ra ở nhiệt độ rất cao nên hệ số tác dụng hữu ích đạt được lớn.

Cần lưu ý rằng sự thay đổi hệ số tác dụng hữu ích tùy thuộc vào chất sinh công nói ở đây và sự không phụ thuộc của hệ số tác dụng hữu ích vào chất sinh công trong chu trình Carnot thuận nghịch làm việc giữa hai nhiệt độ cho sẵn là hai vấn đề khác nhau.

§ 13. BIỂU THỨC ĐỊNH LƯỢNG CỦA NGUYÊN LÍ II

Đối với chu trình Carnot thuận nghịch, ta có :

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad (12.7)$$

hoặc $$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{13.1}$$

Từ đó rút ra : $$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \tag{13.2}$$

Tỉ số $\frac{Q}{T}$ được gọi là nhiệt thu gọn.

Phương trình (13.2) cho thấy tổng đại số của nhiệt thu gọn trong chu trình Carnot thuận nghịch bằng không.

Đối với chu trình Carnot vô cùng nhỏ thuận nghịch (khi đó nhiệt lượng Q_1 và Q_2 được thay bằng δQ_1 và δQ_2), ta có :

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0, \tag{13.3}$$

trong đó đại lượng $\frac{\delta Q}{T}$ được gọi là nguyên tố nhiệt thu gọn.

Như trên đã nói, một chu trình thuận nghịch bất kì có thể thay bằng tập hợp các chu trình Carnot vô cùng nhỏ, vì vậy đối với một chu trình thuận nghịch bất kì ta có :

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} - \int \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0 \tag{13.4}$$

Hiệu số các tích phân của nhiệt thu gọn mà hệ nhận vào $\left(\frac{\delta Q_1}{T_1}\right)$ và tỏa ra $\left(\frac{\delta Q_2}{T_2}\right)$ là tổng đại số của tất cả nhiệt thu gọn theo chu trình thuận nghịch vì vậy :

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} - \int \frac{\delta Q_2}{T_2} = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \tag{13.5}$$

là biểu thức định lượng của nguyên lí II đối với một chu trình thuận nghịch bất kì.

Đối với chu trình Carnot không thuận nghịch làm việc giữa hai nhiệt độ T_1 và T_2, xuất phát từ bất đẳng thức (12.8) ta dễ dàng chứng minh được rằng.

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0 \tag{13.6}$$

Tương tự như vậy đối với chu trình bất kì không thuận nghịch ta có :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \tag{13.7}$$

Bất đẳng thức (13.7) được gọi là *bất đẳng thức Clausius*

Kết hợp (13.5) và (13.7), ta có thể viết biểu thức định lượng tổng quát của nguyên lí II đối với một chu trình bất kì như sau :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0 \tag{13.8}$$

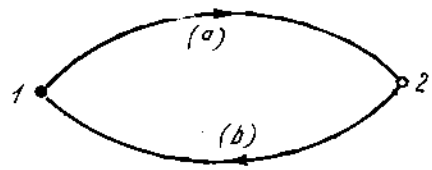
Trong đó dấu bằng ứng với chu trình thuận nghịch, còn dấu nhỏ hơn ứng với chu trình không thuận nghịch.

§14. ENTROPI

1. Entropi là một hàm trạng thái

Như trên đã nói, nội dung của nguyên lí II là khẳng định sự tồn tại của entropi, chúng ta hãy chứng minh điều này.

Giả thiết có một chu trình đẳng nhiệt thuận nghịch, chuyển hệ từ trạng thái (1) đến trạng thái (2), rồi lại trở về trạng thái (1). Ta có thể chia chu trình này thành hai quá trình thuận nghịch (a) và (b) như biểu diễn trên hình (14.1).



Hình 14-1. Sơ đồ chu trình thuận nghịch 1 - 2 - 1

Áp dụng biểu thức định lượng của nguyên lí II vào chu trình này, ta có :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{(a)}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_{(b)}}{T} = 0$$

Do đó :

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{(a)}}{T} = -\int_2^1 \frac{\delta Q_{(b)}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{(b)}}{T}$$

hoặc :

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{(a)}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{(b)}}{T} \qquad (14.1)$$

Như vậy, tổng (tích phân) của nhiệt thu gọn trong quá trình thuận nghịch chuyển hệ từ trạng thái (1) sang trạng thái (2) không phụ thuộc vào đường đi, mà chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu (1) và trạng thái cuối (2). Điều đó có nghĩa là tổng (tích phân) của nhiệt thu gọn trong quá trình thuận nghịch phải bằng biến thiên của một hàm trạng thái S nào đó của hệ :

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{thuận nghịch}} = S_2 - S_1 \qquad (14.2)$$

và do đó biểu thức dưới dấu tích phân phải là vi phân của hàm đó, nghĩa là :

$$\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{thuận nghịch}} = \Delta S \qquad (14.3)$$

Các biểu thức (14.2) và (14.3) được xem là định nghĩa của một hàm trạng thái mới, kí hiệu là S. Hàm trạng thái này được Clausius đưa vào nhiệt động học năm 1865 và gọi la *entropi*.

Như vậy, entropi là một hàm trạng thái của hệ, sự biến thiên của nó trong quá trình thuận nghịch bằng tổng các nhiệt thu gọn. Đó là một hàm đơn giá, liên tục và hữu hạn.

Entropi có cùng thứ nguyên với nhiệt dung, mặc dù chúng là những đại lượng hoàn toàn khác nhau. Entropi thường được tính theo đơn vị $cal.mol^{-1}K^{-1}$, đơn vị này thường được gọi là đơn vị entropi (đ.v.e).

2. Nguyên lí Caratheodory

Ta cũng có thể chứng minh entropi là một hàm trạng thái dựa vào nguyên lí không thể đạt được bằng con đường đoạn nhiệt của Caratheodory (1909) phát biểu như sau :

Ở gần trạng thái cân bằng của một hệ bất kì (ví dụ trạng thái 1) tồn tại những trạng thái (ví dụ trạng thái 2) mà không đạt được từ trạng thái 1 bằng con đường đoạn nhiệt.

Thực vậy, giả thiết hệ chuyển từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 bằng con đường thuận nghịch, trong đó hệ nhận lượng nhiệt Q_1 và thực hiện công A_1. Theo nguyên lí I, ta có :

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1 \qquad (14.4)$$

Bây giờ, ta chứng minh rằng, từ trạng thái 2 hệ không thể trở về trạng thái 1 bằng con đường đoạn nhiệt. Nếu giả thiết từ trạng thái 2 hệ có thể đạt được trạng thái 1 và thực hiện công A_2 bằng con đường đoạn nhiệt, thì theo nguyên lí I, ta có :

$$0 = U_1 - U_2 + A_2 \qquad (14.5)$$

Cộng hai phương trình (14.4) và (14.5) ta được

$$Q_1 = A_1 + A_2 \qquad (14.6)$$

Biểu thức (14.6) có nghĩa là, nhiệt có thể chuyển hoàn toàn thành công sau một chu trình, điều này trái với nguyên lí II. Như vậy sự chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 và ngược lại bằng đường đoạn nhiệt là không thể thực hiện được. Ý nghĩa của nguyên lí Caratheodory là ở chỗ nó cho phép khẳng định sự tồn tại một hàm trạng thái có giá trị không đổi trong các quá trình đoạn nhiệt thuận nghịch. Đó là hàm entropi S. Rõ ràng từ trạng thái 1 ứng với giá trị S_1 hệ không thể đạt tới trạng thái 2 ứng với giá trị S_2 bằng con đường đoạn nhiệt thuận nghịch (S = const) tức đẳng entropi, cũng giống như từ một trạng thái có nhiệt độ T_1 hệ không đạt tới trạng thái có nhiệt độ T_2 bằng con đường đẳng nhiệt (T = const).

3. Biến thiên entropi trong các quá trình thuận nghịch. Đối với quá trình thuận nghịch chuyển hệ từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 ta có thể tìm được biến thiên entropi bằng cách lấy tích phân biểu thức (14.3), ta có :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \qquad (14.7)$$

Nếu quá trình là đẳng nhiệt (T = const) từ hệ thức (14.7) ta được :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} \qquad (14.8)$$

Còn nếu quá trình là đoạn nhiệt (Q = 0), ta có :

$$\Delta S = 0 \qquad (14.9)$$

Như vậy quá trình đoạn nhiệt thuận nghịch và quá trình đẳng entropi là một

4. Biến thiên entropi trong các quá trình không thuận nghịch. Giả thiết từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 hệ có thể chuyển bằng con đường thuận nghịch (a) và không thuận nghịch (b).

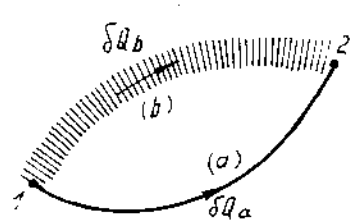
Áp dụng nguyên lí I đối với hai quá trình này ta có :

$$dU = \delta Q_a - \delta A_a \text{ (th. nghịch)} \qquad (14.10)$$

$$dU = \delta Q_b - \delta A_b \text{ (kh. th. nghịch)} \qquad (14.11)$$

Vì công trong quá trình thuận nghịch lớn hơn công trong quá trình không thuận nghịch, $\delta A_a > \delta A_b$, do đó

$$\delta Q_a > \delta Q_b \qquad (14.12)$$



Hình 14-2
Sơ đồ biểu diễn quá trình thuận nghịch (a) và không thuận nghịch (b)

nghĩa là lượng nhiệt mà hệ hấp thụ trong quá trình không thuận nghịch bao giờ cũng bé hơn trong quá trình thuận nghịch.

Mặt khác, đối với quá trình thuận nghịch, theo (14.3) ta có :

$$\delta Q_a = TdS \tag{14.13}$$

So sánh hai hệ thức (14.12) và (14.13) rút ra

$$\delta Q_b < TdS \tag{14.14}$$

hoặc :

$$\frac{\delta Q_b}{T} < dS \tag{14.15}$$

Đối với một biến thiên hữu hạn của quá trình ta có :

$$\Delta S = S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q_b}{T} \tag{14.16}$$

Nếu quá trình là đẳng nhiệt (T = const) thì :

$$\Delta S = S_2 - S_1 > \frac{Q_b}{T} \tag{14.17}$$

còn nếu quá trình là đoạn nhiệt (Q = 0) thì :

$$\Delta S = S_2 - S_1 > 0 \tag{14.17'}$$

Như vậy trong quá trình đoạn nhiệt không thuận nghịch entropi tăng. Vì quá trình đoạn nhiệt chỉ có thể xảy ra trong hệ cô lập, do đó có thể nói đối với một quá trình không thuận nghịch xảy ra trong hệ cô lập thì entropi sẽ tăng cho đến khi hệ đạt được trạng thái cân bằng ứng với giá trị entropi cực đại, $S = S_{max}$. Đó là nguyên lí tăng entropi đến giá trị cực đại đối với quá trình không thuận nghịch xảy ra trong hệ cô lập.

Như vậy entropi là tiêu chuẩn của tính một chiều hay không thuận nghịch ($\Delta S > 0$), đồng thời cũng là tiêu chuẩn của tính cân bằng hay thuận nghịch ($\Delta S = 0$; $S = S_{max}$) đối với các quá trình xảy ra trong hệ cô lập. Cần nhấn mạnh rằng nếu hệ không cô lập thì entropi không còn là tiêu chuẩn để xét tính không thuận nghịch hay cân bằng của một quá trình.

Kết hợp các hệ thức (13.8) và (14.7) (14.17) ta có thể viết chung các hệ thức sau đây đối với các quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0, \tag{13.8}$$

$$dS \geqslant \frac{\delta Q}{T}, \tag{14.18}$$

$$\Delta S \geqslant \int_1^2 \frac{\delta Q}{T'} \tag{14.19}$$

$$\Delta S \geqslant \frac{\delta Q}{T}, \tag{14.20}$$

$$\Delta S \geqslant 0, \tag{14.21}$$

trong đó dấu = áp dụng cho các quá trình thuận nghịch, dấu > và < áp dụng cho các quá trình không thuận nghịch.

5. Biểu thức tổng quát của hai nguyên lí I và II. Theo nguyên lí I ta có :

$$\delta Q = dU + \delta A \tag{14.22}$$

Kết hợp biểu thức này với biểu thức (14.18) (một cách diễn đạt nguyên lí II) ta được :

$$TdS \geqslant dU + \delta A \tag{14.23}$$

Đây là biểu thức tổng quát của hai nguyên lí I và II, trong đó dấu = áp dụng cho quá trình thuận nghịch và dấu > áp dụng cho quá trình không thuận nghịch. Từ hệ thức (14.23) ta có thể suy trở lại một vài kết luận đã được nêu ra ở những phần trên.

a) Công sinh ra trong quá trình thuận nghịch (công cực đại) lớn hơn công trong quá trình không thuận nghịch.

b) Nếu quá trình được tiến hành trong hệ cô lập thì $\delta Q = dU + \delta A = 0$, do đó $TdS \geqslant 0$ và $dS \geqslant 0$, $dS > 0$ là đặc điểm của quá trình không thuận nghịch còn $dS = 0$ tức $S = S_{max} = const$ là đặc điểm của quá trình thuận nghịch (trạng thái cân bằng) xảy ra trong hệ cô lập.

§15. Ý NGHĨA VẬT LÍ CỦA ENTROPI

Nguyên lí II được thiết lập ra để giải quyết vấn đề chiều hướng của các quá trình. Theo hệ thức (14.17), mọi quá trình tự diễn biến trong hệ cô lập đều xảy ra theo chiều tăng entropi : sự giãn nở khí, sự bay hơi của chất lỏng, sự trộn lẫn hai khí... Vì sao có mối liên hệ giữa chiều của một quá trình trong hệ cô lập với entropi ? Boltzmann đã giải đáp vấn đề này và nêu lên ý nghĩa vật lí của entropi : Một quá trình tự diễn biến vì nó đi từ trạng thái có xác suất thấp đến trạng thái có xác suất cao hơn, entropi là một hàm đồng biến của xác suất đó. Boltzmann cho rằng xác suất (xác suất nhiệt động) của một hệ phân tử là số trạng thái vi mô, hay là số cách sắp xếp khác nhau của các phân tử ở các mức năng lượng khác nhau cùng ứng với một giá trị năng lượng chung của hệ. Chi tiết hơn về vấn đề này sẽ được trình bày trong chương X về nhiệt động học thống kê, ở đây ta chỉ tìm dạng phụ thuộc giữa entropi S và xác suất nhiệt động W của hệ.

Giả thiết có một hệ phân tử được tưởng tượng chia ra hai phần. Vì entropi là một đại lượng khuếch độ (có tính chất cộng tính) cho nên

$$S = S_1 + S_2 \tag{15.1}$$

Gọi W_1 và W_2 là xác suất nhiệt động của mỗi phần thì xác suất chung của hệ sẽ là :

$$W = W_1 W_2 \tag{15.2}$$

Nếu biểu diễn sự phụ thuộc giữa entropi và xác suất nhiệt động bằng hàm số $S = f(W)$ thì ta có :

$$S_1 = f(W_1) \tag{15.3}$$

$$S_2 = f(W_2) \tag{15.4}$$

$$S = f(W) = f(W_1) + f(W_2) \tag{15.5}$$

Hệ thức (15.5) chỉ được thỏa mãn nếu f là hàm logarit, do đó Boltzmann đã đưa ra hệ thức dưới dạng tiên đề.

$$S = k \ln W$$

trong đó k được gọi là hằng số Boltzmann, nó liên hệ với hằng số khí và số Avogadro bởi hệ thức :

$$k = \frac{R}{N_o} = \frac{8,3143J.K^{-1}.mol^{-1}}{6,0225.10^{23}mol^{-1}} = 1,3805.10^{-23}J.K^{-1} \quad (15.7)$$

Hệ thức (15.6) còn được gọi là định đề Boltzmann.

Dưới đây nêu một ví dụ áp dụng hệ thức (15.6)

Ví dụ : Tính biến thiên entropi của 1 *mol* khí lí tưởng giãn nở đẳng nhiệt từ thể tích V_1 đến V_2.

Giải : Để tính số trạng thái vi mô W, ta có thể giả thiết các phân tử được phân bố khác nhau thuần túy về mặt không gian. Giả thiết hệ có N phân tử nằm trong thể tích V. Chia V thành một số rất lớn m ô nhỏ có thể tích v, nghĩa là V/v = m. Giả thiết m >> N. Nếu xem các phân tử là có thể phân biệt được, thì phân tử thứ nhất có thể xếp từ ô số 1 đến ô số m, và tương tự như vậy đối với phân tử thứ hai, thứ ba v.v... cho nên tổng số cách sắp xếp khác nhau trong hệ sẽ là m^N.

Tuy nhiên theo quan niệm lượng tử thì các phân tử cùng loại là không thể phân biệt được, nghĩa là không có sự khác nhau giữa phân tử thứ nhất, thứ hai... thứ N. Vì số hoán vị của N phân tử là N ! (N giai thừa), cho nên số cách sắp xếp khác nhau hay số trạng thái vi mô khác nhau không phải là m^N mà là :

$$W = \frac{m^N}{N!} \quad (15.8)$$

Kết hợp hai hệ thức (15.6) và (15.8) và điều kiện bài toán ta có :

$$S_2 - S_1 = \Delta S = k\ln W_2 - k\ln W_1 = k\ln\frac{\left(\frac{V_2}{v}\right)^N}{N!} - k\ln\frac{\left(\frac{V_1}{v}\right)^N}{N!} \quad (15.9)$$

$$= Nk\ln\frac{V_2}{V_1} \quad (15.10)$$

Đối với 1 mol khí, thay $N = N_o$ và $N_o k = R$ ta có :

$$\Delta S = R\ln\frac{V_2}{V_1} \quad (15.11)$$

Hệ thức (15.11) trùng với hệ thức (16.7) ở mục sau thu được bằng cách khác. Từ hệ thức (15.6) ta thấy ý nghĩa vật lí của entropi là nó gắn với xác suất của một hệ nhiệt động, entropi cao nghĩa là xác suất cao. Mặt khác cũng có thể nói entropi đặc trưng cho độ mất trật tự (hỗn loạn) của một hệ phân tử, vì xác suất được xác định bằng số trạng thái vi mô, mà số trạng thái vi mô càng lớn có nghĩa là hệ càng mất trật tự. Trong ví dụ trên, N phân tử nằm trong thể tích V được tưởng tượng chia thành m ô nhỏ. Khuynh hướng tự nhiên của quá trình xảy ra trong đó là mỗi phân tử lần lượt chiếm một trong m ô với xác suất ngang nhau, khiến cho hệ trở nên hỗn loạn nhất, chứ không phải là tất cả N phân tử tập trung vào 1 ô, còn những ô khác thì để trống, hoặc là mỗi phân tử chỉ chiếm 1 ô và không di chuyển sang ô khác.

Như vậy entropi gắn với độ tự do của sự chuyển động phân tử, độ tự do càng cao thì entropi càng lớn. Đối với một chất, entropi ở trạng thái khí lớn hơn ở trạng thái lỏng, ở trạng thái lỏng lớn hơn ở trạng thái rắn, vì khi chuyển từ khí sang lỏng, lỏng sang rắn số bậc tự do của sự chuyển động phân tử giảm. Rõ ràng khi hạ nhiệt độ sự chuyển động tự do giảm nên entropi cũng giảm. Giả thiết có một vật rắn có cấu trúc tinh thể hoàn chỉnh lí tưởng (không có khuyết tật) mà nhiệt độ có thể hạ đến không độ tuyệt

đối. Khi đó các nguyên tử sẽ nằm yên tại các nút của mạng lưới tinh thể và ta thu được một trạng thái vi mô duy nhất. Trong trường hợp này ứng với hệ thức (15.6), ta có W = 1 và do đó.

$$S_o = 0 \qquad (15.12)$$

Đó là cơ sở của định đề Planck, khẳng định *entropi của chất nguyên chất ở trạng thái tinh thể hoàn chỉnh, ở nhiệt độ không tuyệt đối bằng không*. Hệ thức (15.12) cho phép tính được không những biến thiên entropi mà cả giá trị entropi tuyệt đối của những chất thỏa mãn định đề Planck. Việc nêu ra định đề Planck ở đây nhằm làm sáng tỏ thêm ý nghĩa vật lí của entropi, còn chi tiết của vấn đề sẽ được trình bày trong chương VII khi đề cập đến nguyên lí III.

§ 16. CÁCH TÍNH BIẾN THIÊN ENTROPI TRONG MỘT SỐ QUÁ TRÌNH CÂN BẰNG

Công thức (14.7) là công thức xuất phát dùng để tính entropi theo phương pháp nhiệt động học. Ngoài ra entropi còn có thể tính theo phương pháp thống kê như sẽ trình bày ở chương X.

Sau đây ta nêu cách tính biến thiên entropi trong một số quá trình thuận nghịch điển hình.

1. Quá trình chuyển pha (đẳng nhiệt, T = const)

Ví dụ 1: Tính ΔS của quá trình bay hơi n-hexan tại nhiệt độ sôi $t^o = 68,7^o$ nhiệt hóa hơi của n-hexan $\Delta H = 6896$ *cal/mol*

Giải: Áp dụng hệ thức (14.8) đến với quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt, thay $Q = \Delta H$, $T = t + 273,1$ ta có :

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{6896}{341,8} = 20,18 \text{ cal. mol}^{-1}. \text{ K}^{-1}.$$

Ta thấy quá trình bay hơi ở trạng thái cân bằng kèm theo sự tăng entropi, vì độ hỗn loạn ở trạng thái hơi cao hơn ở trạng thái lỏng.

Theo cách tương tự ta có thể tính ΔS của các quá trình nóng chảy, thăng hoa hay chuyển pha thuận nghịch khác.

Trong ví dụ trên $\Delta H > 0$ nghĩa là hệ nhận nhiệt, còn môi trường mất nhiệt, do đó nếu xét riêng môi trường thì $\Delta S' = -20,18$ cal. mol^{-1}. K^{-1}. Nếu xem cả hệ và môi trường là một hệ cô lập thì biến thiên entropi chung sẽ là $\Delta S + \Delta S' = 0$, nghĩa là đối với quá trình cân bằng xảy ra trong hệ cô lập thì S = const.

2. Quá trình đốt nóng áp suất không đổi (P = const).

Ví dụ 2: Tính ΔS của một nguyên tử gam nhôm khi đốt nóng từ 25 đến 600°C, cho biết nhiệt dung của nhôm được biểu diễn bằng phương trình :

$$C_p = 5,006 + 0,002564T.$$

Giải : Áp dụng hệ thức (14.7), trong đó thay

$$\delta Q = C_p dT \qquad (16.1)$$

ta được :

$$\Delta S = \int_{298}^{873} \frac{C_p}{T} dT \qquad (16.2)$$

$$\Delta S = 5,006.\ 2,303\ \lg \frac{873}{298} + 0,002564\ (873 - 298) = 6,85\ \text{đ.v.e}$$

Ta thấy khi tăng nhiệt độ entropi tăng, vì độ hỗn loạn tăng.

3. Quá trình giãn nở khí lí tưởng (P = const)

Ví dụ 3: Tính ΔS của quá trình giãn nở đẳng nhiệt 1 mol khí lí tưởng tới thể tích gấp 100 lần.

Giải : Viết nguyên lí I ở dạng vi phân ta có :

$$\delta Q = dU + PdV = C_v dT + \frac{RT}{V} dV \tag{16.3}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V} \tag{16.4}$$

Nếu giả thiết C_v không phụ thuộc T và V thì sau khi lấy tích phân (16.4) ta có :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R\ln \frac{V_2}{V_1} \tag{16.5}$$

Nếu V = const ta có :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{16.6}$$

Nếu T = const ta có :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R\ln \frac{V_2}{V_1} \tag{16.7}$$

Áp dụng hệ thức (16.7) ta có :

$$\Delta S = 1,987.\ 2,303.\ 2 = 9,18\ \text{cal.}\ \text{mol}^{-1}.\ \text{K}^{-1}$$

Như vậy sự giãn nở khí kèm theo sự tăng entropi.

Ta thấy hệ thức (16.7) trùng với hệ thức (15.11) là biểu thức thu được trực tiếp từ ý nghĩa của entropi.

4. Quá trình trộn lẫn hai khí lí tưởng đẳng áp, đẳng nhiệt. (P, T = const).

Ví dụ 4: Tính ΔS của quá trình trộn lẫn 2 mol N_2 và 1 mol H_2.

Giải : Khi trộn hai khí với số mol tương ứng n_1 và n_2 ở nhiệt độ T và áp suất chung P, mỗi khí xử sự độc lập, nghĩa là giãn nở từ thể tích ban đầu đến thể tích chung bằng tổng các thể tích ban đầu của mỗi khí. Biến thiên entropi của sự trộn lẫn bằng tổng biến thiên entropi của mỗi khí khi giãn nở đẳng nhiệt, do đó áp dụng hệ thức (16.7) đối với mỗi khí và lưu ý đến số mol tương ứng ta có :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R\ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R\ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \tag{16.8}$$

Vì thể tích của N_2 và H_2 trong hỗn hợp tương ứng với tỉ lệ $V_1 : V_2 : (V_1 + V_2) = 2 : 1 : 3$, nên theo (16.8) ta có :

$$\Delta S = 2R\ln \frac{3}{2} + R\ln \frac{3}{1} = 4,576\left(2\lg \frac{3}{2} + \lg 3\right) = 3,79\ \text{đ.v.e}$$

Dễ hiểu rằng quá trình trộn lẫn làm cho độ hỗn loạn của chuyển động phân tử tăng, do đó entropi tăng.

5. Quá trình không thuận nghịch. Như đã nói, biến thiên entropi chỉ có thể tính được thông qua nhiệt thu gọn của quá trình thuận nghịch (hệ thức 14.7). Nếu có một quá trình không thuận nghịch (ví dụ quá trình kết tinh ở nhiệt độ chậm đông), thì ta phải tìm một con đường thuận nghịch khác để tính toán, bởi vì ΔS chỉ phụ thuộc trạng thái đầu và trạng thái cuối mà không phụ thuộc đường đi của quá trình (thuận nghịch hay không thuận nghịch).

Ví dụ 5. Tính ΔS của quá trình kết tinh benzen trong hai trường hợp :

a) Ở nhiệt độ đông đặc t = 5°C (thuận nghịch) ;

b) Ở nhiệt độ chậm đông t = - 5°C (không thuận nghịch) ;

Cho biết $(\Delta H_{nc})_{278} = 2370 cal/mol$; $(C_p)_l = 30,3$, $(C_p)_r = 29,3 cal.mol^{-1}.K^{-1}$

Giải :

a) Đối với trường hợp chuyển pha thuận nghịch, áp dụng hệ thức (14.8) ta có :

$$\Delta S = (S_{278})_r - (S_{278})_l = \frac{-2370}{278,1} = -8,52 \text{ đ.v.e}$$

Ta thấy entropi ở trạng thái lỏng lớn hơn ở trạng thái rắn tại cùng nhiệt độ. Không nên nghĩ rằng $\Delta S < 0$ thì quá trình không thể xảy ra, vì đây không phải là hệ cô lập.

b) Đối với quá trình chuyển pha không thuận nghịch, ta không thể dùng hệ thức (14.17) để tính ΔS. Trong trường hợp này quá trình kết tinh có thể hình dung đi theo hai đường : không thuận nghịch (gồm 1 giai đoạn) và thuận nghịch (gồm 3 giai đoạn) như sau (hình 16.1).

$$\begin{array}{ccc} C_6H_6(l, t = -5) & \xrightarrow{\Delta S} & C_6H_6(r, t = -5) \\ \downarrow \Delta S_1 & & \uparrow \Delta S_3 \\ C_6H_6(l, t = +5) & \xrightarrow[\Delta S_2]{} & C_6H_6(r, t = +5) \end{array}$$

Hình 16-1. Quá trình kết tinh benzen theo hai con đường khác nhau

Nâng nhiệt độ của benzen lên vô cùng chậm từ -5 đến +5°C, quá trình gần như thuận nghịch, áp dụng hệ thức kiểu (16.2) ta có :

$$\Delta S_1 = \int_{268,1}^{278,1} 30,3 \frac{dT}{T} = 30,3.\ 2,303\ (\lg 278,1 - \lg 268,1) = 1,11$$

Cho benzen kết tinh ở +5°C (điều kiện thuận nghịch), giống như trường hợp 1 ta có $\Delta S_2 = -8,52$.

Cuối cùng hạ nhiệt độ của benzen đã đông đặc từ +5 xuống -5°C vô cùng chậm, quá trình gần như thuận nghịch, áp dụng hệ thức kiểu (16.2) ta có :

$$\Delta S_3 = \int_{278,1}^{268,1} 29,3 \frac{dT}{T} = 29,3.\ 2,303\ (\lg 268,1 - \lg 278,1) = -1,07$$

Vậy $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -8,48$ đ.v.e.

Ở đây $\Delta S < 0$ nhưng quá trình vẫn xảy ra vì hệ không phải là cô lập. Nếu xem cả hệ và môi trường là một hệ cô lập thì biến thiên entropi $\Delta S'$ của môi trường có thể tính như sau : 1 mol benzen đông đặc ở -5°C tỏa ra 2360* cal để đốt nóng môi trường, do đó $\Delta S' = 2360/268,1 = 8,79$ và biến thiên entropi chung trong hệ cô lập là :

(*) Theo định luật Kirchhoff (7.56) ta có :

$$\Delta H_{268} = \Delta S_{278} + \int_{278}^{268} [C_{p,\,l} - C_{p,\,r}]dT = 2370 - 10 = 2360$$

$$\Delta S + \Delta S' = -8,48 + 8,79 = 0,31 \text{ đ.v.e}$$

Ta thấy trong hệ cô lập entropi tăng, chứng tỏ quá trình kết tinh ở nhiệt độ chậm đông là không thuận nghịch.

6. Tính giá trị tuyệt đối của entropi. Công thức tổng quát để tính biến thiên entropi của một chất theo nhiệt độ từ 0 đến TK ở áp suất không đổi có thể viết như sau :

$$\Delta S = S_T - S_o = \sum \int_{T_i}^{T_j} \frac{C_{p,k}}{T} dT + \sum \frac{\Delta H_j}{T_j} \qquad (16.9)$$

$$= \sum \int_{\ln T_i}^{\ln T_j} C_{p,k} d\ln T + \sum \frac{\Delta H_j}{T_j} \qquad (16.10)$$

trong đó số hạng đầu ở vế phải của mỗi phương trình là tổng các biến thiên liên tục của entropi khi tăng nhiệt độ, còn số hạng thứ hai là tổng các biến thiên nhảy vọt của entropi trong các quá trình chuyển pha ở nhiệt độ không đổi.

Đối với những chất mà ta biết được entropi ở 0K, ví dụ đối với những tinh thể chất nguyên chất có cấu trúc hoàn chỉnh lí tưởng thì theo định đề Planck (15.12) $S_o = 0$, trong trường hợp này dựa vào các hệ thức (16.9) hoặc (16.10) ta tính được entropi tuyệt đối (gọi đơn giản là entropi của các chất).

Để có thể tính được entropi, điều quan trọng là biết được sự phụ thuộc của nhiệt dung $C_{p,k}$ ở pha k vào nhiệt độ. Trong một số trường hợp có thể sử dụng các phương trình lí thuyết của nhiệt dung rồi lấy tích phân, nhưng tin cậy hơn cả là dùng phương pháp đồ thị, dựng đồ thị $\frac{C_{p,k}}{T} - T$ hoặc $C_{p,k} - \lg T$ dựa vào số liệu thực nghiệm, rồi tính diện tích dưới đường biểu diễn. Ở khoảng nhiệt độ rất thấp ($T < 10 - 20K$) khi không có số liệu thực nghiệm thì thường dùng phương pháp ngoại suy.

Ví dụ 6 : Tính entropi chuẩn (P = 1atm, 298K) của etilen, cho biết etilen nóng chảy ở $T_{nc} = 103,9K$ với $\Delta H_{nc} = 800,8$ cal/mol, sôi ở 169,4K với $\Delta H_s = 3237$ cal/mol. Sự phụ thuộc nhiệt dung vào nhiệt độ được vẽ trên hai đồ thị $\frac{C_p}{T} - T$ và $C_p - \lg T$ (hình 16.2). Etilen không phải là khí lí tưởng.

Giải : Áp dụng phương trình (16.9) vào trường hợp cụ thể này ta có :

$$S^o_{298} = \int_0^{15} \frac{C_{p,r}}{T} dT + \int_{15}^{103,9} \frac{C_{p,r}}{T} dT + \frac{800,8}{103,9} + \int_{103,9}^{169,4} \frac{C_{p,l}}{T} dT + \frac{3237}{169,4} + \int_{169,4}^{298,2} \frac{C_{p,k}}{T} dT \qquad (16.11)$$

Việc tính phương trình (16.11) cho kết quả như sau :

1) $S^r_{15} - S^r_o$ ngoại suy ... 0,24,

2) $S^r_{103,9} - S^r_{15}$ tích phân đồ thị ... 12,21,

3) $\Delta S_{nc} = S^l_{103,9} - S^r_{103,9} = \frac{800,8}{103,9}$ ... 7,70,

4) $S^l_{169,4} - S^l_{103,9}$ tích phân đồ thị ... 7,91.

5) $\Delta S_{hh} = S^k_{169,4} - S^!_{169,4} = \dfrac{3237}{169,4}$ ... 19,11

6) $(S^o_{169,4})^k - S^k_{169,4} = \dfrac{27 \cdot 1,987 \cdot 283^3 \cdot 1}{32 \cdot 160,4^3 \cdot 50,9}$ ... 0,15

7) $S^k_{169,4} - S^k_{298,2}$ tích phân đồ thị 5,12

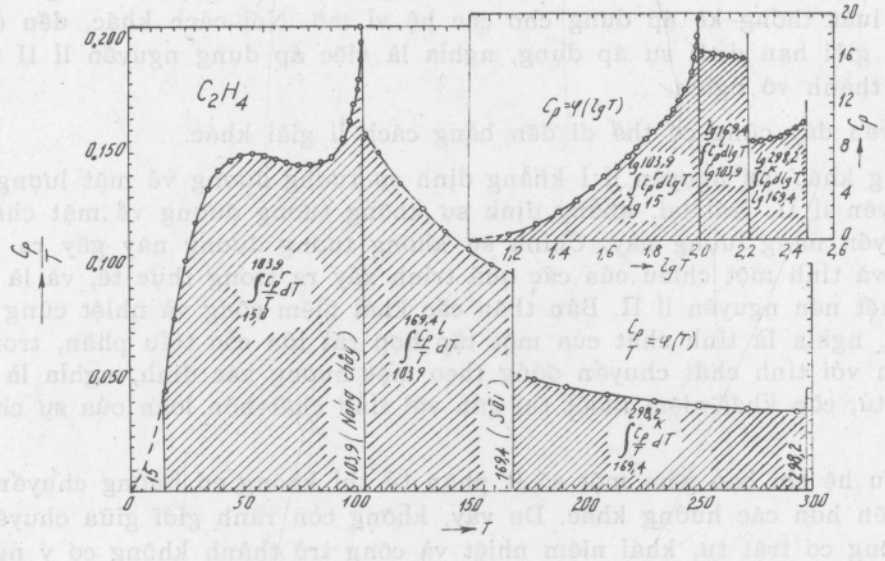
S^o_{298} . . . . . 52,44 đ.v.e

Tổng của 5 số hạng đầu (= 47,17 đ.v.e) cho giá trị entropi của khí thực tại nhiệt độ sôi 169,4K. Số hạng thứ sáu là số hạng bổ sung về sự sai lệch của C_2H_4 khỏi khí lí tưởng tính theo công thức :

$$S^o_T = S_T + \frac{27}{32}\frac{RT^3_{t.h}}{T^3} \cdot \frac{P}{P_{t.h}} \qquad (16.12)$$

trong đó $T_{t.h}$ và $P_{t.h}$ là nhiệt độ và áp suất tới hạn (đối với etilen tương ứng bằng 283K và 50,9 atm).

Như vậy tổng của 6 số hạng đầu là entropi của etilen ở trạng thái khí lí tưởng ở P = 1atm và T = 169,4K.



Hình 16–2
Phương pháp tính entropi bằng đồ thị (ví dụ 6)

§17. BẢN CHẤT THỐNG KÊ VÀ GIỚI HẠN ÁP DỤNG CỦA NGUYÊN LÍ II

Khác với nguyên lí I có tính chất tuyệt đối, nghĩa là nó có thể áp dụng cho mọi hệ, không phụ thuộc vào kích thước hay số lượng các tiểu phân cấu tạo nên hệ, nguyên lí II không có tính chất tuyệt đối đó mà có giới hạn áp dụng từ phía dưới cũng như từ

phía trên. Giới hạn dưới gắn với bản chất thống kê của nguyên lí II, còn giới hạn trên bắt nguồn từ kích thước hữu hạn của những hệ là đối tượng khảo sát của nhiệt động học. Ta bắt đầu từ việc phân tích *giới hạn dưới và bản chất thống kê của nguyên lí II.*

Trở lại ví dụ về hệ gồm N phân tử nằm trong thể tích V được tưởng tượng chia thành mô nhỏ, ta thấy rằng nếu hệ đó là cô lập thì theo đòi hỏi của nguyên lí II entropi của hệ phải tiến đến cực đại, nghĩa là các phân tử sẽ được phân bố đều trong thể tích V. Tuy nhiên điều khẳng định này không mang tính chất tuyệt đối, nghĩa là không loại trừ khả năng khi các phân tử phân bố không đồng đều mà tập trung vào 1 ô nhỏ. Sự khác nhau chỉ ở chỗ, nếu khả năng đầu (tuân theo nguyên lí II) xảy ra với xác suất lớn thì khả năng sau (phản nguyên lí II) xảy ra với xác suất bé, và xác suất này càng bé nếu số phân tử N trong hệ càng lớn. Nếu N lớn đến mức hệ trở thành một hệ vĩ mô có kích thước thông thường thì sự khác nhau sẽ lớn đến mức khả năng đầu trở thành chắc chắn còn khả năng sau có thể loại trừ trong thực tế. Với ý nghĩa đó người ta nói mọi hệ nhiệt động, nghĩa là hệ vĩ mô bao gồm một số rất lớn các tiểu phân, đều tuân theo nguyên lí II.

Ngược lại nếu giảm dần số lượng phân tử trong hệ, thì khi N càng giảm sự khẳng định về phân bố đều, tức là tuân theo nguyên lí II, càng trở nên ít chắc chắn, trong khi đó khả năng phân bố không đồng đều, tức là phản nguyên lí II, càng có xác suất lớn .

Trong trường hợp giới hạn, khi trong hệ chỉ còn lại một số ít phân tử, nghĩa là hệ vĩ mô chuyển thành vi mô, thì hai cách phân bố trên đây đều có khả năng xảy ra với xác suất tương đương nhau, lúc này quy luật vận động của các tiểu phân riêng rẽ (hệ vi mô) thay thế quy luật thống kê áp dụng cho các hệ vĩ mô. Nói cách khác, đến đây nguyên lí II gặp phải giới hạn dưới sự áp dụng, nghĩa là việc áp dụng nguyên lí II đối với các hệ vi mô trở thành vô nghĩa.

Kết luận trên đây cũng có thể đi đến bằng cách lí giải khác.

Ta biết rằng khác với nguyên lí I khẳng định sự tương đương về mặt lượng giữa công và nhiệt, nguyên lí II, trái lại, khẳng định sự không tương đương về mặt chất giữa hai hình thức truyền năng lượng này. Chính sự không tương đương này gây ra tính không thuận nghịch và tính một chiều của các quá trình xảy ra trong thực tế, và là cơ sở thực tiễn để tổng kết nên nguyên lí II. Bản thân các khái niệm công và nhiệt cũng mang tính chất thống kê, nghĩa là tính chất của một tập hợp rất lớn các tiểu phân, trong đó khái niệm công gắn với tính chất chuyển động theo một hướng xác định, nghĩa là có trật tự của các phân tử, còn khái niệm nhiệt thì gắn với tính chất hỗn loạn của sự chuyển động phân tử.

Rõ ràng nếu hệ chỉ bao gồm một số ít phân tử thì không có hướng chuyển động nào lại được ưu tiên hơn các hướng khác. Do vậy, không còn ranh giới giữa chuyển động có trật tự và không có trật tự, khái niệm nhiệt và công trở thành không có ý nghĩa, và do đó việc nói đến nguyên lí II đối với các hệ vi mô cũng trở thành vô nghĩa.

Sự vi phạm nguyên lí II đối với các hệ vi mô cũng có thể hiểu được theo quan điểm của lí thuyết thăng giáng.

Thăng giáng là sự sai lệch khỏi giá trị trung bình của các đại lượng thống kê như mật độ, nồng độ chất tan trong dung dịch, áp suất, nhiệt độ v.v..

Ví dụ điển hình về hiện tượng thăng giáng là chuyển động Brown gây ra do xung lượng tổng cộng của các phân tử chất lỏng tác dụng lên bề mặt của một hạt huyền phù không bằng không và luôn luôn thay đổi chiều hướng một cách ngẫu nhiên. Theo quy luật cơ học thì mọi vật có khối lượng ở trong trọng trường đều rơi từ trên xuống. Chuyển động Brown của hạt huyền phù chống lại quy luật này do hiện tượng thăng giáng gây ra. Nhưng thăng giáng chỉ có ý nghĩa đối với những hệ có kích thước bé và ít có ý nghĩa

đối với các hệ có kích thích lớn. Chẳng hạn chuyển động Brown chỉ khảo sát được đối với các hạt huyền phù rất nhỏ và không thể quan sát được đối với các hạt có kích thước đủ lớn.

Một ví dụ khác về thăng giáng là sự sai lệch của mật độ khi so với giá trị trung bình. Smolukhovxki đã tính toán xác suất sai lệch 1% của mật độ không khí khỏi giá trị trung bình ở điều kiện bình thường như sau. Đối với một thể tích hình cầu bán kính r = 1cm thì sự sai lệch trên xảy ra 1 lần trong $(10^{10})^{14}$ giây tức $3.(10^{10})^{13}$ thế kỉ. Nếu giảm kích thước của hệ xuống r = 10^{-5} cm thì sự sai lệch trên xảy ra 1 lần trong 1 giây. Qua ví dụ này ta thấy sự vi phạm nguyên lí II đối với các hệ vi mô gây ra chính bởi hiện tượng thăng giáng.

Từ những điều vừa trình bày trên đây ta có thể đi đến kết luận chung như sau : Sự đúng đắn của nguyên lí II không phải là tuyệt đối, mà là tương đối và mang tính chất thống kê, nghĩa là nguyên lí đó chỉ áp dụng được đối với các hệ vĩ mô gồm một số rất lớn các tiểu phân. Đối với các hệ này thì sự kiện chuyển hệ từ trạng thái cân bằng sang trạng thái không cân bằng trong điều kiện cô lập không phải là không có khả năng, tuy nhiên xác suất của sự kiện đó là vô cùng bé và trong thực tế có thể xem như bằng không. Ngược lại, nếu thu hẹp kích thước của hệ, khi đối tượng khảo sát chỉ còn là một số ít phân tử, thì quy luật thăng giáng có xu thế lấn át và chống lại nguyên lí II. Trong trường hợp này, tất cả các khái niệm nhiệt động thông thường như nhiệt độ, áp suất, entropi, công, nhiệt v.v.. và cả nguyên lí II đều mất hết ý nghĩa. Đó là giới hạn dưới của sự áp dụng nguyên lí II.

Bây giờ ta nói đến *giới hạn trên của nguyên lí II* và phê phán *thuyết chết nhiệt của Clausius*

Nguyên lí II không chỉ có giới hạn dưới mà còn có cả giới hạn trên, giới hạn này bắt nguồn từ kích thước hữu hạn của các hệ được khảo sát và là cơ sở để tổng kết nên nguyên lí II.

Clausius là người đã góp phần tổng kết nên nguyên lí II, nhưng chính ông đã phạm sai lầm khi mở rộng phạm vi áp dụng của nguyên lí này từ các hệ có kích thước hữu hạn đến toàn Vũ Trụ. Ông viết : entropi của Vũ Trụ sẽ đạt đến cực đại. Sự khẳng định này dẫn đến hai kết luận

1. Với thời gian, entropi của Vũ Trụ sẽ đạt đến giá trị cực đại, khi đó Vũ Trụ sẽ nằm ở trạng thái cân bằng tuyệt đối, vật chất và năng lượng sẽ được phân bố đồng đều và không còn một quá trình tiến hóa nào sau đó có thể xảy ra, trạng thái đó có thể gọi là sự chết nhiệt của Vũ Trụ.

2. Như vậy, hiện nay Vũ Trụ đang tiến tới trạng thái cân bằng từ một trạng thái ban đầu nào đó trước đây không cân bằng, có nghĩa là Vũ Trụ đã được sáng tạo ra bằng một lực siêu tự nhiên và bất chấp các quy luật của tự nhiên.

Về tính chất thiếu căn cứ và phi khoa học của những kết luận trên đây ta có thể nói như sau :

Một là không có cơ sở cho rằng Vũ Trụ là một hệ cô lập để có thể áp dụng được nguyên lí tăng entropi. Khoa học hiện đại phát minh ra các quá trình biến hóa hạt nhân, biến hóa các hạt của trường thành các hạt vật chất, biến hóa năng lượng bức xạ thành năng lượng của các hạt tích điện, sự hình thành sao mới từ vật chất phân tán trong khoảng không Vũ Trụ đều là những quá trình kèm theo sự giảm entropi.

Hai là không có cơ sở để ngoại suy một quy luật của các hệ có kích thước hữu hạn sang hệ có kích thước vô hạn là Vũ Trụ. Mọi quy luật đều có tính giới hạn của nó, nếu suy rộng quá mức , mở rộng quá mức thì không tránh khỏi dẫn đến sai lầm. Nhiều nhà bác học có tên tuổi, ví dụ Boltzmann, Smolukhovski đã từng phê phán tính chất sai lầm

của thuyết chết nhiệt. Gần đây Plotkin đã chứng minh được rằng trong Vũ Trụ vô tận không có trạng thái nào có xác suất cao hơn trạng thái nào, do đó khái niệm cân bằng nhiệt động là trạng thái có xác suất cao nhất, khi áp dụng Vũ Trụ là không có ý nghĩa.

Ba là theo quan điểm duy vật biện chứng, thuyết chết nhiệt của Vũ Trụ mâu thuẫn với định luật bảo toàn và biến hóa năng lượng, bởi vì định luật này nhấn mạnh không những đến khía cạnh bảo toàn về mặt lượng, mà còn cả khía cạnh biến hóa về mặt chất của năng lượng, đúng như Engels đã nhận xét khi phê phán thuyết chết nhiệt của Clausius : "Vận động đã mất khả năng biến hóa thành các dạng khác nhau... thì như vậy cũng đã bị hủy diệt một phần và điều đó là vô nghĩa" (Engels, "Biện chứng của tự nhiên")

Tóm lại thuyết chết nhiệt của Vũ Trụ là sai lầm và nguyên lí II có giới hạn áp dụng trên của nó.

BÀI TẬP

1. Chứng minh rằng : a) Đường đẳng nhiệt và đường đoạn nhiệt chỉ có thể cắt nhau ở một và chỉ một điểm mà thôi.

b) Trên đường đoạn nhiệt bất kì, nhiệt độ chỉ có thể biến thiên theo một chiều nhất định.

2. Xác định biến thiên entropi ΔS của quá trình chuyển 2 gam nước lỏng thành hơi ở áp suất 1 atm và nhiệt độ thay đổi từ 0 đến 150°C. Biết rằng, nhiệt hóa hơi của nước $\Delta H = 541$ cal/g, nhiệt dung đẳng áp của nước ở thể lỏng và thể hơi là $C_{p,l} = 18$cal. $mol^{-1}K^{-1}$ và $C_{p,h} = 7,4 + 2,7 .10^{-3}T$ cal. $mol^{-1}. K^{-1}$.

Đ.S $\Delta S = 3,69$ cal.K^{-1}

3. Trong hai bình ở cùng nhiệt độ 17°C và áp suất 1 atm, một bình có dung tích $0,1m^3$ chứa oxi và một bình có dung tích $0,4m^3$ chứa nitơ. Tìm biến thiên entropi của quá trình khuếch tán khí, khi cho hai bình tiếp xúc với nhau. Coi các khí là lí tưởng Đ.S. $\Delta S = 21,93$ cal.K^{-1}

4. Người ta đưa vào một nhiệt lượng kế 200g thiếc có nhiệt dung $C_p = 6,1$ cal. $mol^{-1}.K^{-1}$ ở 100°C và 100g nước có nhiệt dung $C_p = 18$cal.$mol^{-1}.K^{-1}$ ở 25°C. Giả sử nhiệt dung không thay đổi, giữa nhiệt lượng kế và môi trường ngoài không có sự trao đổi nhiệt. Hãy xác định : a) Nhiệt độ cuối cùng của hệ. b) Biến thiên entropi của thiếc, của nước và cả thiếc lẫn nước.

Đ.S. a) 31,9°C ; b) −1,26 ; 10,21 ; 8,95 cal . K^-.

5. Cho bay hơi 1 g nước lỏng chứa trong 1 bình ở 100°C và 1 atm và sau đó cho áp suất trong bình giảm xuống còn 0,1 atm. Bình được đặt trong một máy điều nhiệt ở 100°C. Nhiệt bay hơi của nước là $\Delta H = 540$cal/g. Coi hơi nước là khí lí tưởng và có thể bỏ qua thể tích ở thể lỏng so với thể tích hơi. Hãy tính nhiệt lượng Q, biến thiên entropi ΔS của bình, của máy điều nhiệt và toàn hệ. Đ.S : Q = 499 cal ; $\Delta S = 0,365$ cal.K^{-1}.

6. Hai bình hoàn toàn cách nhiệt và có thể tích V như nhau. Một bình chứa n mol khí Van der Waals ở nhiệt độ T_0, bình kia là một hệ chân không. Cho hai bình thông nhau, sau một thời gian đạt được cân bằng. Giả sử nhiệt dung của khí $C_v = \frac{3}{2}R$, như khí lí tưởng đơn nguyên tử. Hãy xác định Q, A, ΔU,ΔT và ΔS của quá trình đó.

7. Tìm biến thiên entropi khi cho một lượng nhiệt là a) 1 ec và b) $1,2.10^{-9}$ec truyền từ vật có nhiệt độ 27°C đến vật có nhiệt độ 28°C. Từ kết quả nhận được có thể rút ra kết luận gì về quá trình truyền nhiệt đó.

8. Biểu diễn trên giản đồ T - S một chu trình gồm các quá trình sau đây :

a) Giãn nở đẳng nhiệt ở T_1 từ P_1 đến P_2

b) Đốt nóng đẳng tích từ P_2, T_1 đến P_3, T_3

c) Làm lạnh đẳng áp từ P_3, T_3 đến P_1, T_1.

9. Hệ số tác dụng hữu ích của một máy làm lạnh là :

$$\eta = \frac{Q}{A} \leqslant \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Trong đó T_1 và T_2 là nhiệt độ của bộ phận làm lạnh và môi trường ngoài, Q là nhiệt lượng lấy ra từ bộ phận làm lạnh, A là công tương ứng.

a) Xác định η_{max} đối với một máy lạnh, làm việc giữa 25°C và -5°C.

b) Tính lượng công tối thiểu cần thiết để chuyển 1 cal từ bộ phận làm lạnh ở -5°C ra môi trường ngoài ở 25°C.

10. Tìm biến thiên entropi, khi nung 1 nguyên tử gam Cd từ 25 đến 725°C, nếu nhiệt độ nóng chảy là t_{nc} = 321°C và nhiệt nóng chảy là ΔH_{nc} = 1466 cal/mol.

$$C_{p.r} = 5,33 + 0,29 .10^{-3} cal.mol^{-1}. K^{-1}$$

$$C_{p.l} = 7,16 \text{ cal.mol}^{-1}. K^{-1}$$

11. Người ta nhúng một miếng sắt nặng 10g có nhiệt độ 200°C vào một bình chứa 11g nước ở 25°C.

Tìm biến thiên entropi ΔS của hệ, biết rằng ;

$$C_{p,\ Fe(r)} = 6,12 \text{ cal/ngtg}$$

$$C_{p,H_2O(l)} = 18,67 \text{ cal/mol}$$

12. Tìm biến thiên entropi ΔS của 1 mol benzen, khi chuyển nó từ trạng thái lỏng ở 25°C sang trạng thái hơi ở 100°C. Biết rằng nhiệt độ sôi của benzen là t_s = 80,2°C, nhiệt hóa hơi ΔH_{hh} = 94,32 cal/mol, nhiệt dung đẳng áp ở thể lỏng và thể hơi có giá trị :

$$C_{p(l)} = 32,64 \text{cal/mol. K}$$

$$C_{p(h)} = -8,14 + 113,2.10^{-3}T - 71,6.10^{-3}T^2 + 17.10^{-9}T^3.$$

13. a) Tính biến thiên entropi ΔS của quá trình tách một mol không khí ở 1 atm thành oxi và nitơ nguyên chất. Biết rằng, thành phần của không khí gồm 21% oxi và 79% nitơ theo thể tích.

b) Tính biến thiên entropi ΔS của quá trình chuyển 100g nước ở 0°C thành hơi ở 120°C. Biết rằng

$$\Delta H_{hh} = 541,20 \text{ cal/g}$$

$$C_{p,(l)} = 1,00 \text{ cal/g.K}$$

$$C_{p,(h)} = 4,78 \text{ cal/g.K}$$

14. Tính biến thiên entropi của quá trình trộn lẫn đẳng nhiệt 2*l* heli và 3*l* agon ở 300K, 1atm, sau đó đun nóng đẳng tích lên 600K. Biết rằng nhiệt dung đẳng tích của chúng đều có giá trị và C_v = 3cal/mol.K.

15. Tính biến thiên entropi khi trộn 1kg nước đá ở 263K và 5kg nước ở 303K trong một bình cách nhiệt. Biết rằng, nhiệt nóng chảy của nước đá là ΔH_{nc} = 79,67 cal/g, nhiệt dung đẳng áp của nó $C_{p(r)}$ = 0,482 cal/g. K, $C_{p(l)}$ = 1 cal/g . K.

16. Tính entropi của khí SO_2 ở 263,08K và 1 atm. Biết rằng ΔH_{nc} = 1770 cal/mol, T_{nc} = 197,64K, ΔH_{hh} = 5955 cal/mol, T_s = 263,08K và theo thực nghiệm, sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ như sau :

T, K	C_p (cal.mol^{-1}.K^{-1})	T, K	C_p (cal.mol^{-1}.K^{-1})
15,20	0,860	120,37	12,42
25,67	2,861	140,92	13,32
34,87	4,821	162,03	14,46
47,16	6,930	192,03	16,16
60,85	8,727	201,74	20,97
76,98	10,11	240,09	20,79
98,30	11,36	260,86	20,69

17. Chứng minh rằng đối với 1 mol khí lí tưởng ta có :

$$dS = C_v d\ln TV^{\gamma-1}$$

18. Sự chuyển động theo quỹ đạo của Quả Đất xung quanh Mặt Trời và sự chuyển động hỗn loạn liên tục của các phân tử khí, có phải là những trường hợp của động cơ vĩnh cửu, do đó không tuân theo các quy luật nhiệt động học không ? Tại sao ?

19. Hai vật có nhiệt độ khác nhau, được nối với nhau bằng một dây dẫn có độ dẫn nhiệt rất nhỏ, nhiệt truyền rất chậm từ vật nóng sang vật lạnh cho đến khi đạt được cân bằng. Quá trình đó có phải là thuận nghịch không ? Tại sao ?

20. Theo giá trị của các đại lượng nhiệt động, đối với phản ứng $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ trong điều kiện cho sẵn $\Delta S < 0$. Tại sao phản ứng đó có thể xảy ra ?

21. Đối với quá trình đoạn nhiệt ($Q = 0$, $\delta Q = 0$), do đó $dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{0}{T} = 0$. Tại sao với quá trình giãn nở đoạn nhiệt khí trong chân không thì $\Delta S > 0$?

22. Ở nhiệt độ nóng chảy, vật chất chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng và hấp thụ một lượng nhiệt Q không thuận nghịch. Đối với quá trình đó, có thể viết $\Delta S = \frac{Q}{T_{nc}}$ được không ? Tại sao ?

CHƯƠNG IV

CÁC THẾ NHIỆT ĐỘNG VÀ CÁC HÀM ĐẶC TRƯNG

§18. CÁC PHƯƠNG PHÁP NHIỆT ĐỘNG

Trong nhiệt động học, người ta sử dụng hai phương pháp nghiên cứu là phương pháp quá trình vòng (hay chu trình) và phương pháp thế nhiệt động (còn gọi là phương pháp hàm đặc trưng).

1. Phương pháp chu trình. Thực chất của phương pháp chu trình là sự thiết lập một quá trình vòng thuận nghịch thích hợp, sao cho khi áp dụng vào chu trình này các biểu thức tổng quát của nguyên lí I và nguyên lí II dưới dạng tích phân vòng :

$$\oint \delta Q = A \qquad \text{(nguyên lí I)}$$

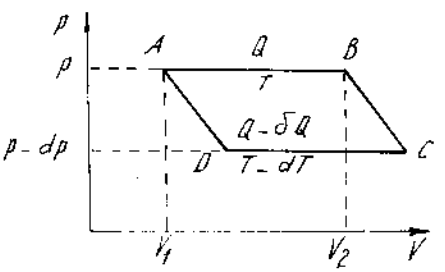
và

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \qquad \text{(nguyên lí II)}$$

ta có thể xác định được các đại lượng nhiệt động cần thiết.

Ví dụ, để xác định sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa vào nhiệt độ của một chất lỏng hoặc chất rắn nguyên chất ta có thể khảo sát chu trình thuận nghịch sau đây (H. 18.1)

Giả sử tại điểm A, có một mol chất lỏng (hoặc rắn) bay hơi ở nhiệt độ T. Ta thực hiện quá trình hóa hơi đẳng nhiệt và đẳng áp AB. Để nhiệt độ không thay đổi trên đoạn AB, hệ phải hấp thụ một lượng nhiệt $Q = \lambda$ (λ là nhiệt hóa hơi hoặc thăng hoa của chất nghiên cứu). Khi đạt tới điểm B, toàn bộ chất lỏng (hoặc rắn) đã biến thành hơi. Tiếp theo đó, cho hệ giãn nở đoạn nhiệt tới điểm C, hơi sẽ lạnh xuống nhiệt độ T – dT. Từ C, hơi thực hiện quá trình hóa lỏng CD ở áp suất không đổi P – dP. Do bị nén khi hóa lỏng hơi sẽ nóng lên. Để giữ cho nhiệt độ không đổi (T – dT) hệ phải tỏa một lượng nhiệt (Q – δQ). Tại điểm D toàn bộ hơi đã biến thành lỏng (hoặc rắn), hệ tiếp tục thực hiện quá trình nén đoạn nhiệt để trở về điểm A ban đầu.



Hình 18-1
Sơ đồ chu trình để chứng minh phương trình Clapeyron-Clausius

Sự khác nhau giữa hai quá trình giãn nở đoạn nhiệt BC và nén đoạn nhiệt DA là rất nhỏ và có thể bỏ qua. Trong chu trình này, hệ đã thực hiện một công có giá trị bằng diện tích của đa giác ABCD. Vì rất nhỏ, ta có thể coi bằng diện tích của hình chữ nhật có chiều dài $V_2 - V_1$, chiều rộng bằng dP.

Vậy
$$\delta A = (V_2 - V_1)dP \qquad (18.1)$$

Theo nguyên lí II (hệ thức 12.7) ta có thể viết :

$$\frac{\delta A}{Q} = \frac{dT}{T} \qquad (18.2)$$

Thay $Q = \lambda$ và $\delta A = (V_2 - V_1)\, dP$, ta được

$$\frac{V_2 - V_1}{\lambda} dp = \frac{dT}{T}$$

hoặc
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_2 - V_1)} \qquad (18.3)$$

Ở đây λ – nhiệt hóa hơi hoặc thăng hoa cho 1 mol chất bay hơi, V_1 – thể tích mol của chất lỏng (hoặc chất rắn), V_2 – thể tích mol của chất đó ở thể hơi, P – áp suất hơi bão hòa ở nhiệt độ T.

Phương trình (18.3) là phương trình Clapeyron-Clausius biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa vào nhiệt độ sẽ được nghiên cứu tỉ mỉ trong phần sau.

Về mặt lịch sử, phương pháp chu trình xuất hiện trước phương pháp thế nhiệt động. Nó đã được Carnot, Clausius, Nernst sử dụng. Phương pháp chu trình có ưu điểm là cụ thể và về nguyên tắc có thể áp dụng cho mọi trường hợp, nhưng có nhược điểm là để

thiết lập hệ thức này hay hệ thức khác, trong mỗi trường hợp phải chọn những chu trình thích hợp. Vì thế hiện nay người ta thường dùng một phương pháp khác là *phương pháp thế nhiệt động.*

2. Phương pháp thế nhiệt động. Các thế nhiệt động. Phương pháp thế nhiệt động (còn gọi là phương pháp hàm đặc trưng) là một phương pháp phân tích do Gibbs xây dựng dựa trên việc sử dụng phương trình cơ bản của nhiệt động học.

$$TdS = dU + \delta A_{max} \tag{18.4}$$

Thực chất của phương pháp này là khi áp dụng hệ thức (18.4) vào các hệ hoặc quá trình tiến hành trong những điều kiện xác định, ta có thể chọn ra các hàm trạng thái ứng với những cặp biến số xác định (gọi là các biến số tự nhiên) cho phép thông qua các hàm đó hoặc đạo hàm bậc một và bậc hai của chúng, biểu diễn các tính chất nhiệt động của hệ khảo sát. Các hàm trạng thái này có đặc tính chung là độ giảm của chúng trong các quá trình cân bằng tiến hành trong điều kiện các cặp biến số tự nhiên tương ứng không thay đổi bằng công hữu ích cực đại. Tương tự như trong cơ học, công của vật rơi tự do bằng độ giảm của thế năng của vật đó trong trọng trường, các hàm này được gọi là các thế nhiệt động.

Trong hệ thức (18.4) δA_{max} là nguyên tố công cực đại bao gồm công cơ học PdV và các dạng công khác (công điện, công tạo bề mặt v.v...) gọi chung là công hữu ích A', do đó có thể viết :

$$TdS = dU + PdV + \delta A'_{max} \tag{18.5}$$

hoặc
$$\delta A'_{max} = -dU + TdS - pdV \tag{18.6}$$

Tùy thuộc vào điều kiện tiến hành quá trình ta có thể phân biệt bốn thế nhiệt động sau đây :

1. Khi V, S = const, phương trình (18.6) có dạng :

$$\delta A'_{max} = -dU \text{ hoặc } A'_{max} = -\Delta U \tag{18.7}$$

Vậy nội năng là một thế nhiệt động, được gọi là *thế đẳng tích đẳng entropi.*

2. Khi P, S = const, phương trình (18.6) có dạng :

$$\delta A'_{max} = - d(U + PV)$$

Đại lượng H = U + PV (hệ thức (7.5)) được gọi là entanpi, vì vậy :

$$\delta A'_{max} = -dH \text{ hoặc } A'_{max} = - \Delta H \tag{18.8}$$

Do vậy entanpi là một thế nhiệt động, được gọi là *thế đẳng áp đẳng entropi.*

Theo đặc điểm chung (S = const) cả hai hàm U và H được gọi là thế đẳng entropi.

Cần phân biệt ΔU và ΔH trong các biểu thức (7.1) và (7.6) đó là hiệu ứng nhiệt đẳng tích $\Delta U_{V,T}$ và đẳng áp $\Delta H_{P,T}$, và trong các biểu thức (18.7) và (18.8) đó là công hữu ích cực đại $\Delta U_{V,S}$ và $\Delta H_{P,S}$.

3. Khi V, T = const, phương trình (18.6) có dạng :

$$\delta A'_{max} = -d(U - TS)$$

Đại lượng
$$F = U - TS \tag{18.9}$$

là một hàm trạng thái mới do Helmholtz đưa ra (1882), được gọi là *thế đẳng tích đẳng nhiệt* (gọi tắt là *thế đẳng tích*). Vậy :

$$\delta A'_{max} = -dF \text{ hoặc } A'_{max} = -\Delta F \tag{18.10}$$

4. Khi P, T = const, phương trình (18.6) có dạng :

$$\delta A'_{max} = -d(U + PV - TS)$$

Đại lượng $G = U + PV - TS$

$= H - TS$

$= F + PV$ (18.11)

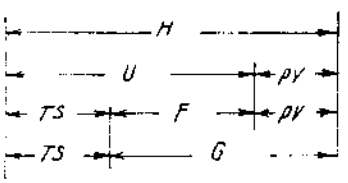
là một hàm trạng thái mới do Gibbs đưa ra (1875) được gọi là *thế đẳng áp đẳng nhiệt* (gọi tắt là *thế đẳng áp*), vậy :

$$\delta A'_{max} = -dG \text{ hoặc } A'_{max} = -\Delta G \quad (18.12)$$

Đại lượng F còn thường được gọi là năng lượng tự do Helmholtz, còn G - năng lượng tự do Gibbs với ý nghĩa như sau. Ví dụ đối với (18.9) ta có thể viết :

$$U = F + TS \quad (18.9')$$

Trong điều kiện V, T = const, theo (18.10) $A'_{max} = -\Delta F$, có nghĩa là chỉ một phần của nội năng U là F có thể biến thành công, còn một phần là TS không thể biến thành công mà chỉ có thể biến thành nhiệt theo hệ thức $Q = T\Delta S$. Do đó F được gọi là năng lượng tự do, còn TS là năng lượng ràng buộc. Cần lưu ý rằng sự phân chia nội năng thành 2 phần tự do và ràng buộc chỉ đúng trong điều kiện T = const. Nếu T ≠ const thì không có cơ sở để phân chia như vậy, do đó, khái niệm về năng lượng tự do và ràng buộc không có ý nghĩa phổ biến nên gọi các đại lượng F và G là thế đẳng tích và thế đẳng áp như đã trình bày. Cũng cần lưu ý rằng, về mặt thuật ngữ khái niệm thế nhiệt động cũng có lúc được dùng để chỉ một mình hàm G, nhưng ở đây chúng ta sẽ gọi thế nhiệt động là 4 hàm U, H, F và G. Tương quan giữa bốn hàm này được minh họa trên hình 18.2.



Hình 18-2
Tương quan giữa bốn thế nhiệt động U, H, F, G

§ 19. CÁC HÀM ĐẶC TRƯNG

1. Nội năng U = U(V, S) là một hàm đặc trưng. Phương trình cơ bản của nhiệt động học (18.4) có thể viết dưới dạng :

$$dU = TdS - PdV + \varphi de + \sigma d\Omega + mgdh = \sum P_i dx_i. \quad (19.1)$$

trong đó nhiệt độ T, áp suất P, điện thế φ, sức căng bề mặt σ, thế trọng trường mg được gọi chung là các *lực khái quát* P_i, còn entropi S, thể tích V, điện tích e, diện tích bề mặt Ω, chiều cao h là *các đại lượng liên hợp với các lực khái quát* P_i *tương ứng*, được gọi chung là *tọa độ khái quát* x_i.

Ta hãy khảo sát một hệ đơn giản khi công hữu ích $\delta A'_{max} = 0$, khi đó phương trình (19.1) có dạng :

$$dU = TdS - pdV \quad (19.2)$$

Phương trình (19.2) chứa 5 thông số là U, T, S, P, V, tuy nhiên để xác định trạng thái của một hệ đơn giản chỉ cần biết 2 thông số. Nếu chọn 2 thông số đó (biến số độc lập) một cách bất kì thì về nguyên tắc, ngoài (19.2) ta phải biết thêm 2 phương trình nữa để xác định 3 thông số còn lại (biến số phụ thuộc). Tuy nhiên vấn đề sẽ trở nên đơn giản hơn nếu ta chọn S và V là hai biến số độc lập và biểu diễn U là hàm của hai biến số đó :

$$U = U(S, V) \quad (19.3)$$

Trong trường hợp này chỉ một mình hàm U và các đạo hàm các cấp của nó cũng đủ để biểu diễn các tính chất (thông số) còn lại.

Quả vậy, lấy vi phân (19.3) ta được :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \qquad (19.4)$$

So sánh (19.2) và (19.4) ta rút ra

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \qquad (19.5)$$

và

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \qquad (19.6)$$

Nếu lấy đạo hàm bậc hai của U theo S ta có :

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{T\partial T}{T\partial S}\right)_V = T\left(\frac{\partial T}{\partial Q}\right)_V = \frac{T}{C_V}$$

hoặc

$$C_V = \frac{T}{(\partial^2 U / \partial S^2)_V} \qquad (19.7)$$

Như vậy hàm U của cặp biến số S, V cùng với các đạo hàm của nó cho phép biểu diễn các tính chất đặc trưng của một hệ nhiệt động. Hàm U = U (S, V) được gọi là *hàm đặc trưng*. Từ đó có định nghĩa : *Một hàm nhiệt động được gọi là hàm đặc trưng nếu qua nó và qua đạo hàm các cấp của nó theo các biến số tương ứng có thể biểu diễn rõ rệt các tính chất nhiệt động của hệ.*

Ở đây cần nhấn mạnh rằng nội năng U chỉ là hàm đặc trưng nếu nó là hàm của hai biến số S, V. Nếu ta chọn U = U (T, V) chẳng hạn, thì đó không còn là hàm đặc trưng, vì trong trường hợp này ta không tìm được biểu thức để tính P. Vì vậy S và V được gọi là các *biến số tự nhiên* của nội năng.

Nếu ta chọn một cặp biến số khác, ví dụ S, P thì trong trường hợp này ta có thể lựa chọn một hàm khác đáp ứng tính chất của hàm đặc trưng, đó là entanpi.

2. Entanpi H = H (S, P) là một hàm đặc trưng. Thực vậy, từ định nghĩa về entanpi :

$$H = U + PV \qquad (7.5)$$

Ta có :

$$dH = dU + PdV + VdP \qquad (19.8)$$

Kết hợp hai hệ thức (19.2) và (19.8) ta được :

$$dH = TdS + VdP \qquad (19.9)$$

Mặt khác vì

$$H = H(S, P) \qquad (19.10)$$

Cho nên :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \qquad (19.11)$$

So sánh (19.9) và (19.11) ta rút ra :

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \qquad (19.12)$$

và

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \qquad (19.13)$$

Nếu lấy đạo hàm bậc hai của H theo S ta có :

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{T\partial T}{T\partial S}\right)_P = T\left(\frac{\partial T}{\partial Q}\right)_P = \frac{T}{C_P}$$

hoặc :

$$C_P = \left(\frac{T}{\partial^2 H / \partial S^2}\right)_P \tag{19.14}$$

Như vậy, cũng giống như hàm U = U (S, V) ở trên, hàm H = H (S, P) là một hàm đặc trưng vì qua nó và các đạo hàm bậc một và bậc hai ta có thể biểu diễn rõ rệt các tính chất nhiệt động của hệ.

Trong thực tế việc dùng S làm biến số độc lập gặp trở ngại lớn, vì entropi không phải là đại lượng có thể đo được trực tiếp như nhiệt độ hoặc thể tích. Chính vì vậy người ta tìm những cặp biến số khác thuận lợi hơn. Có hai cặp biến số được sử dụng rộng rãi, đó là cặp T, V ứng với hàm F và cặp T, P ứng với hàm G.

3. Thế đẳng tích F = F (T, V) là một hàm đặc trưng. Theo định nghĩa ta có :

$$F = U - TS \tag{18.9}$$

Vi phân toàn phần của F có dạng :

$$dF = dU - TdS - SdT \tag{19.15}$$

Kết hợp hai hệ thức (19.2) và (19.15) ta được.

$$dF = -PdV - SdT \tag{19.16}$$

Mặt khác, vì

$$F = F(V, T) \tag{19.17}$$

nên :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \tag{19.18}$$

So sánh (19.16) và (19.18) ta rút ra :

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{19.19}$$

và

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{19.20}$$

Lấy đạo hàm bậc hai của F theo T ta có :

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{T\partial S}{T\partial T}\right)_V = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = -\frac{C_V}{T}$$

hoặc :

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \tag{19.21}$$

Vậy F = F(V, T) là một hàm đặc trưng.

4. Thế đẳng áp G = G (P, T) là một hàm đặc trưng. Từ định nghĩa về thế đẳng áp :

$$G = U - TS + PV \tag{18.11}$$

ta có :

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP \tag{19.22}$$

Kết hợp hai hệ thức (19.2) và (19.22) ta có :

$$dG = -SdT + VdP \tag{19.23}$$

Mặt khác vì

$$G = G(T, P) \tag{19.24}$$

Nên :
$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_P dP \tag{19.25}$$

So sánh (19.23) và (19.25) ta được :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_T \tag{19.26}$$

và
$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \tag{19.27}$$

Lấy đạo hàm bậc hai của G theo T ta có :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T}$$

hoặc :
$$C_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P \tag{19.28}$$

Vậy theo định nghĩa G = G (T, P) là một hàm đặc trưng.

Bốn hàm đặc trưng U, H, F, G cũng là bốn thế nhiệt động xét ở §18. Ngoài 4 hàm đặc trưng đó còn những hàm đặc trưng nào khác ?

Về nguyên tắc, chẳng hạn nếu U = U (S, V) là hàm đặc trưng thì các hàm S = = S (U, V) và V = V (U, S) cũng có tính chất đó. Tuy nhiên không nên áp dụng một cách máy móc kết quả thuần túy toán học đó vào lí thuyết vật lí. Vì trong thực tế không ai chọn thể tích là hàm của cả hai biến số không đo được là nội năng và entropi. Ngược lại, người ta chọn entropi - đại lượng không đo được là hàm của thể tích và nội năng. Còn hai hàm S = S (U, V) và U = U (S, V) về mặt này là tương đương nhau, và sự lựa chọn ở đây là tùy thuộc vào sự tiện lợi.

Với ý nghĩa này nhiều hàm nhiệt động đáp ứng được các tính chất của hàm đặc trưng. Ngoài 4 hàm đã khảo sát U, H, F, G người ta chọn thêm entropi S = S (U, V) là hàm đặc trưng thứ năm. Điều này có thể chứng minh như sau :

5. Entropi S = S (U, V) là một hàm đặc trưng. Hệ thức (19.2) có thể viết dưới dạng :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \tag{19.29}$$

Mặt khác, vì :
$$S = S(U, V) \tag{19.30}$$

nên :
$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV \tag{19.31}$$

So sánh (19.29) và (19.31) ta rút ra :

$$T = \frac{1}{(\partial S / \partial U)_V} \tag{19.32}$$

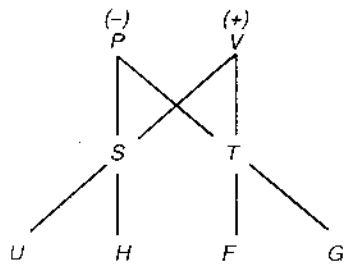
và

$$P = \frac{(\partial S / \partial V)_U}{(\partial S / \partial U)_V} \tag{19.33}$$

Như vậy S = S (U, V) cũng là một hàm đặc trưng.

Trong 5 hàm đặc trưng, U, H, F, G và S được dùng trong thực tế, hàm G = G (T, P) có ứng dụng rộng rãi nhất, vì việc dùng hai biến số nhiệt độ và áp suất là thuận tiện hơn cả về mặt thực nghiệm.

Các công thức tính các thông số P, V, S, T qua đạo hàm bậc một của các hàm đặc trưng theo các thông số liên hợp tương ứng thu được ở trên ít nhiều có tính chất đối xứng. Vì vậy để dễ nhớ ta có thể thiết lập sơ đồ sau đây (hình 19.1).



Hình 19-1
Sơ đồ liên hệ giữa các hàm đặc trưng và các biến số tự nhiên.

Cách sử dụng sơ đồ 19.1

1. Trong 3 hàng ngang, hàng dưới cùng ghi các thông số năng lượng, 2 hàng trên ghi các thông số lực P, T và các thông số tọa độ liên hợp tương ứng V, S (P liên hợp với V, S với T).

2. Trong ba thông số cùng nằm trên một đường thẳng thì một là hàm đặc trưng, còn lại là cặp biến số tự nhiên tương ứng : U = U (S, V), S = S (U, V) v.v...

3. Giá trị của các thông số lực hoặc tọa độ (P, V, S, T) bằng đạo hàm bậc một của hàm đặc trưng tương ứng lấy theo biến số liên hợp với thông số cần tính. trong đó đối với 2 thông số P và S ở cột bên trái cần ghi thêm dấu trừ. Ví dụ :

$$P = -(\partial U/\partial V)_S = -(\partial F/\partial V)_T \; ; \; S = -(\partial G/\partial T)_P = -(\partial F/\partial T)_V.$$

6. Các hệ thức Maxwell. Từ các công thức tính các thông số qua đạo hàm ở trên ta có thể thiết lập các hệ thức tuy đơn giản về mặt toán học nhưng có ứng dụng rất rộng rãi trong nhiệt động học, đó là các hệ thức Maxwell.

Gọi ϕ là một hàm trạng thái nào đó, ví dụ một trong các hàm U, H, F, G thì trong vùng biến đổi liên tục của ϕ các đạo hàm bậc hai của nó tuân theo hệ thức :

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial y_i \partial y_k} = \frac{\partial^2\Phi}{\partial y_k \partial y_i} \qquad (19.34)$$

Mặt khác các đạo hàm bậc một của ϕ biểu diễn các thông số x_i và x_k của hệ :

$$\frac{\partial\Phi}{\partial y_i} = x_i, \; \frac{\partial\Phi}{\partial y_k} = x_k \qquad (19.35)$$

Kết hợp (19.34) và (19.35) ta có :

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial y_k}\right)_{y_i} = \left(\frac{\partial x_k}{\partial y_i}\right)_{y_k} \qquad (19.36)$$

Đó là dạng chung của các hệ thức Maxwell.

Ta xét các trường hợp cụ thể

a) Trường hợp U = U (V, S) là hàm đặc trưng

Ta đã nhận được hai hệ thức (19.5) và (19.6) :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \text{ và } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P.$$

Lấy đạo hàm bậc hai theo biến số thứ hai của từng biểu thức và dựa vào (19.34) ta có thể viết :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \qquad (19.37)$$

hoặc sau khi đảo ngược ta có :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_v = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_s \tag{19.38}$$

Ta gọi đây là hệ thức Maxwell thứ nhất.

b) Trường hợp H = H (P, S) là hàm đặc trưng. Từ các hệ thức (19.12) và (19.13) :

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \text{ và } V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_s$$

Lấy đạo hàm tiếp theo theo biến số thứ hai ở mỗi biểu thức và dựa vào tính chất của đạo hàm (19. 34) ta có :

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} \tag{19.38'}$$

hoặc sau khi đảo ngược ta có :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \tag{19.39}$$

Ta gọi đây là hệ thức Maxwell thứ hai.

c) *Trường hợp F = F (V, T) là hàm đặc trưng.* Xuất phát từ các hệ thức (19.19) và (19.20) sau khi tiếp tục lấy hai đạo hàm giống như hai trường hợp trên, ta đi đến hệ thức Maxwell thứ ba :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \tag{19.40}$$

d) Trường hợp G = G (T, P) là hàm đặc trưng. Xuất phát từ các biểu thức (19.26) và (19.27) và cũng lí luận tương tự như trên ta dễ dàng tìm ra hệ thức Maxwell thứ tư :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{19.41}$$

Các hệ thức Maxwell không phải chỉ có bốn mà có thể nhiều hơn tùy thuộc vào sự lựa chọn hàm đặc trưng. Để dễ nhớ cần lưu ý rằng trong các hệ thức Maxwell, các đại lượng nằm trên đường chéo là vi phân của các thông số liên hợp với nhau, và cùng thuộc một bậc tự do, ví dụ S và T thuộc bậc tự do nhiệt, P và V thuộc bậc tự do cơ học. Trong các hệ thức Maxwell, tích các đại lượng nằm trên đường chéo có thứ nguyên năng lượng (nhiệt hoặc công).

Ứng dụng của các hệ thức Maxwell. Các hệ thức Maxwell, nhất là hai hệ thức (19.40) và (19.41) có nhiều ứng dụng trong hóa lí. Sau đây nêu một ví dụ về cách thiết lập các phương trình trạng thái và biểu thức tính áp suất nội.

Chia phương trình (19.2) cho dV và giả thiết T = const ta có :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P. \tag{19.42}$$

Thay giá trị $(\partial S/\partial V)_T$ theo phương trình Maxwell (19.40) ta tìm ra một trong các phương trình trạng thái :

$$P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \tag{19.43}$$

Cũng tương tự như vậy, chia phương trình (19.9) cho dP và giả thiết T = const ta có :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \tag{19.44}$$

Thay giá trị $(\partial S/\partial P)_T$ từ phương trình Maxwell (19.41) ta tìm ra phương trình trạng thái thứ hai :

$$V = T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \tag{19.45}$$

Đối với khí lí tưởng ta có :

$$P = \frac{RT}{V} \tag{19.46}$$

Lấy đạo hàm $(\partial P/\partial T)_V = R/V$ rồi thay vào (19.43) ta rút ra :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{19.47}$$

có nghĩa là nội năng khí lí tưởng ở T = const không phụ thuộc thể tích (và áp suất).

Đối với khí thực tất nhiên $(\partial U/\partial V) \neq 0$. Trong trường hợp này (theo 19.43) có thể xem áp suất P là hiệu giữa áp suất động học P_a và áp suất tĩnh hay áp suất nội P_t.

$$P_d = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{19.48}$$

và

$$P_t = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \tag{19.49}$$

$$P = P_d - P_t \tag{19.50}$$

Áp suất động học gây ra do sự chuyển động của các phân tử nên luôn luôn dương, còn áp suất nội gây ra do tương tác hút hoặc đẩy giữa các phân tử, do đó có thể dương hoặc âm.

Áp suất động học có thể tính dựa vào hệ số giãn nở nhiệt α và hệ số nén đẳng nhiệt β như sau. Ta có :

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{19.51}$$

$$\beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{19.52}$$

$$P = f(V, T) \tag{19.53}$$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \tag{19.54}$$

Cho P = const hay dP = 0. Chia 2 vế của (19.54) cho dT ta có :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0 \tag{19.55}$$

Suy ra :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T} = \frac{\alpha}{\beta} \tag{19.56}$$

(Ở đây V_0' và V_0'' trong (19.51) và (19.52) không phải là một, tuy nhiên đối với chất lỏng và chất rắn chúng xấp xỉ nhau, nên trong (19.56) đã bị giản ước).

Kết hợp (19.48) và (19.56) ta được :

$$P_d = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = T\frac{\alpha}{\beta} \tag{19.57}$$

Ví dụ: Đối với thủy ngân ở 0°C và 250atm, $\alpha = 1{,}8197.10^{-4}K^{-1}$, $\beta = 3{,}65.10^{-6}\ atm^{-1}$, vì vậy trong các điều kiện này áp suất động học.

$$P_d = 273{,}15K\ \frac{1{,}8197.10^{-4}K^{-1}}{3{,}65.10^{-6}atm^{-1}} = 13600atm.$$

Áp suất nội của thủy ngân theo (19.50) sẽ là :

$$P_i - P_d = P = 13600 - 250 = 13350atm.$$

Đối với các khí thực ở áp suất thường P_d chỉ hơi lớn hơn P, do đó áp suất nội rất nhỏ. Ví dụ đối với khí cacbonic ở điều kiện thường $P_i = 0{,}021atm$. Đối với các chất lỏng bình thường P_d có giá trị hàng ngàn atm, ví dụ đối với n-hexan ở 20°C $P_d = 1465$ atm. Đối với kim loại lỏng P_d đạt đến hàng trăm nghìn atm. Ví dụ đối với Ni ở 1450°C $P_d = 404000$ atm. Rõ ràng đối với chất lỏng ở các áp suất không lớn, áp suất nội thực tế bằng áp suất động học và đặc trưng cho tương tác hút giữa các phân tử.

Việc áp dụng các hệ thức Maxwell vào các quá trình chuyển pha sẽ xét ở chương sau :

7. Phương trình Gibbs - Helmholtz. Kết hợp 2 hệ thức (18.9) và (19.20) ta có :

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{19.58}$$

hoặc

$$\Delta F_{T,V} = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \tag{19.59}$$

Tương tự như vậy, kết hợp hai hệ thức (18.11) và (19.26) ta có :

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \tag{19.60}$$

hoặc

$$\Delta G_{T,P} = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \tag{19.61}$$

Các hệ thức (19.59) và (19.61) được gọi là phương trình Gibbs-Helmholtz.

Theo (18.10) và (18.12) thì

$$-\Delta F_{T,V} = -\Delta G_{T,P} = A'_{max} \tag{19.62}$$

biểu diễn công hữu ích cực đại, vì vậy phương trình (19.59) và (19.61) cũng có thể viết dưới dạng :

$$A'_{max} = -\Delta U + T\left(\frac{\partial A'_{max}}{\partial T}\right)_V \tag{19.63}$$

và

$$A'_{max} = -\Delta H + T\left(\frac{\partial A'_{max}}{\partial T}\right)_P \tag{19.64}$$

Do đó phương trình Gibbs-Helmholtz còn được gọi là phương trình công cực đại. Nó cho phép tính được công hữu ích cực đại A'_{max} thông qua hiệu ứng nhiệt ΔU hoặc ΔH và hệ số nhiệt độ của công đó trong điều kiện đẳng nhiệt đẳng tích hoặc đẳng nhiệt đẳng áp.

Cần lưu ý rằng $Q_V = \Delta U$ và $Q_p = \Delta H$ ở đây là hiệu ứng nhiệt của quá trình không thuận nghịch, do đó có thể nói phương trình Gibbs–Helmholtz cho phép đặt mối liên hệ giữa công hữu ích cực đại của một quá trình thuận nghịch và hiệu ứng nhiệt của cùng quá trình đó xảy ra không thuận nghịch.

Phương trình Gibbs–Helmoholtz có nhiều ứng dụng trong hóa lí, sau đây nêu một ví dụ về việc áp dụng phương trình này để xác định các đại lượng nhiệt động của một phản ứng xảy ra trong nguyên tố ganvani.

Ví dụ: Giả thiết phản ứng xảy ra trong nguyên tố là :

$$Ag(r) + \frac{1}{2} Cl_2 = AgCl\ (r) \qquad (19.65)$$

Ở 25°C, sức điện động của nguyên tố E = 1,132V và hệ số nhiệt độ $(\partial E/\partial T)_p$ = = −0,000477 V/K. Đối với nguyên tố này ta có thể viết các hệ thức sau đây :

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{\partial}{\partial T} (\Delta G)_p$$

$$-\Delta G = A'_{max} = nFE = 1.23062 \cdot 1,132 = 26100 \text{ cal}$$

(n – số eletron trao đổi, F – số Faraday)

$$-nFE = \Delta H - TnF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta H = -26100 - 298.1.23062.0,000477 = -29380 \text{ cal}$$

$$\Delta S = -\frac{\partial}{\partial T}(\Delta G)_p =$$

$$= nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 1.23062 . 0,000477 = -11,0 \text{cal} . K^{-1}$$

$$T\Delta S = -298.11 = -3280 \text{ cal.}$$

Qua ví dụ trên rút ra mấy nhận xét sau đây :

a) Nếu phản ứng (19.65) tiến hành một cách bình thường, nghĩa là không phải trong nguyên tố ganvani, thì kết quả duy nhất của quá trình là hóa năng biến thành nhiệt dưới dạng hiệu ứng nhiệt của quá trình không thuận nghịch.

$$Q_{k.t.n} = \Delta H = -29380 \text{ cal}$$

b) Nếu phản ứng tiến hành trong nguyên tố ganvani một cách vô cùng chậm nghĩa là thuận nghịch, thì một phần hóa năng chuyển thành công hữu ích cực đại dưới dạng điện năng $A'_{max} = -\Delta G = 26100$cal, còn một phần không tránh khỏi tỏa ra môi trường dưới dạng hiệu ứng nhiệt của quá trình thuận nghịch. $Q_{t.n} = T\Delta S = -3280$cal.

Các số liệu tính được phù hợp với hệ thức :

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

nghĩa là trong quá trình đẳng nhiệt thuận nghịch chỉ một phần năng lượng có thể biến thành công (năng lượng tự do ΔG), còn một phần không tránh khỏi biến thành nhiệt (năng lượng ràng buộc TΔS).

§ 20. HÓA THẾ

1. Khái niệm và định nghĩa hóa thế. Phương trình cơ bản của nhiệt động học viết dưới dạng các hệ thức (19.1) hoặc (19.2) chỉ áp dụng đối với những hệ mà thành phần hóa học hoặc tỉ lệ giữa các pha là cố định. Tuy nhiên trong thực tế ta thường gặp những

hệ không đáp ứng yêu cầu này. Ví dụ có một hệ gồm pha lỏng và pha hơi, các phân tử có thể chuyển từ pha lỏng sang pha hơi, hoặc ngược lại, làm cho số phân tử trong mỗi pha thay đổi và năng lượng chung của hệ cũng thay đổi. Một ví dụ điển hình khác là hệ trong đó xảy ra phản ứng hóa học. Ở đây không những số phân tử N_i của cấu tử i thay đổi, mà tổng các phân tử $\sum N_i$ cũng có thể thay đổi, ví dụ phản ứng kèm theo sự tăng hoặc giảm số mol. Rõ ràng sự thay đổi thành phần hóa học hay số lượng các tiểu phân ảnh hưởng đến tất cả các tính chất nhiệt động của hệ.

Trong trường hợp này, nếu gọi n_1, n_2, ... n_i là số mol của các cấu tử 1, 2, ... i thì đối với nội năng U của hệ có thể viết :

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \ldots n_i) \tag{20.1}$$

Lấy vi phân ta có :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v, n_1, n_2 \ldots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{s, n_1, n_2 \ldots} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{s, v, n_j \neq 1} dn_1 +$$

$$+ \left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_{s, v, n_j \neq 2} dn_2 + \ldots \tag{20.2}$$

Hệ thức (20.2) có thể viết dưới dạng :

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \tag{20.3}$$

trong đó :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v, n_1, n_2}, \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{s, n_1, n_2 \ldots} \tag{20.4}$$

và

$$\left.\begin{aligned} \mu_1 &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{s, v, n_j \neq 1} \\ \mu_2 &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_{s, v, n_j \neq 2} \\ \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{s, v, n_j \neq i} \end{aligned}\right\} \tag{20.5}$$

Các đại lượng μ_1, μ_2, μ_i được gọi là hóa thế của cấu tử i. Khái niệm này do Gibbs đưa vào nhiệt động học năm 1875.

Cũng tương tự như trên, nếu xuất phát từ các hàm đặc trưng khác : H, F và G ta có thể viết các biểu thức sau đây

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \tag{20.6}$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \tag{20.7}$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \tag{20.8}$$

trong đó

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{s, p, n_j \neq i} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, v, n_j \neq i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq i} \tag{20.9}$$

Như vậy có thể định nghĩa *hóa thế của cấu tử i là đạo hàm riêng của một trong các hàm đặc trưng U, H, F, G, theo số mol của cấu tử i khi các thông số tương ứng và số mol của tất cả các cấu tử j ≠ i khác không đổi.*

Trong thực tế người ta thường biểu diễn hóa thế qua hàm G :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j \neq i} \tag{20.10}$$

vì cố định 2 thông số T và P dễ dàng hơn cả về mặt thực nghiệm :

2. Các tính chất và ý nghĩa của hóa thế

a) Hóa thế là thông số cường độ là động lực của sự biến đổi hóa học.

Đối với những hệ có thêm những biến số mới là số mol của các cấu tử thì phương trình cơ bản của nhiệt động học (19.1) có thể viết dưới dạng :

$$dU = TdS - PdV + \varphi de + \sigma d\Omega + \sum_i \mu_i dn_i = \sum p_K x_K \tag{20.11}$$

Khi so sánh các số hạng trong biểu thức (20.11) ta nhận thấy rằng, cùng như các đại lượng T, P, φ, σ, hóa thế là một lực khái quát, một thông số cường độ liên hợp với tọa độ khái quát hay thông số khuếch độ tương ứng là số mol n_i. Cũng như các tích $P_K dx_K$ có thứ nguyên năng lượng và biểu thị các dạng năng lượng khác nhau (TdS - nhiệt, pdV - công cơ học, φde - điện năng v.v...), tích $\mu_i dn_i$ biểu thị năng lượng gắn với sự thay đổi thành phần hóa học của hệ hay năng lượng hóa học.

Cũng tương tự như nhiệt độ là động lực của sự truyền nhiệt và có thể gọi là thế của "nhiệt năng", áp suất là động lực của chuyển động cơ học và có thể gọi là thế của công cơ học, μ_i là động lực của sự biến đổi cấu tử i và được gọi là hóa thế của cấu tử đó.

Khi một hệ đạt trạng thái cân bằng thì các thông số cường độ có giá trị như nhau ở khắp mọi phần của hệ : nhiệt độ T trong cân bằng nhiệt, áp suất P trong cân bằng cơ học ; điện thế φ trong cân bằng điện v.v.. Vậy trong cân bằng hóa học hóa thế μ_i của cấu tử i sẽ có giá trị như nhau trong mọi phần của hệ.

b) Hóa thế của một chất nguyên chất là thế đẳng áp G của 1 mol chất đó. Tất cả các thế nhiệt động đều là những hàm trạng thái có tính chất cộng tính, nghĩa là phụ thuộc khối lượng của các vật thể cấu tạo nên hệ. Các hàm U, H, F, G là các thế nhiệt động cũng có tính chất đó. Ví dụ đối với một hệ chỉ gồm 1 chất với số mol n, thì việc tăng hay giảm số mol bao nhiêu lần sẽ làm cho giá trị các hàm đó tăng hay giảm bấy nhiêu lần. Nói một cách khác, các hàm U, H, F, G là các hàm đồng nhất bậc một đối với biến số n. Ta có thể viết

$$U = nU\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}\right) \tag{20.12}$$

$$H = nH\left(\frac{S}{n}, P\right) \tag{20.13}$$

$$F = nF\left(T, \frac{V}{n}\right) \tag{20.14}$$

$$G = nG(T, P) \tag{20.15}$$

Trong trường hợp hệ là hỗn hợp các cấu tử khác nhau, các hàm tương ứng còn phụ thuộc nồng độ của các cấu tử C_i, do đó ta có thể viết :

$$U = \sum n_i U_i\left(\frac{S_i}{n_i}, \frac{V_i}{n_i}, C_i\right) \tag{20.16}$$

$$H = \sum n_i H_i \left(\frac{S_i}{n_i}, P, C_i\right) \quad (20.17)$$

$$F = \sum n_i F_i \left(T, \frac{V_i}{n_i}, C_i\right) \quad (20.18)$$

$$G = \sum n_i G_i(T, P, C_i) \quad (20.19)$$

Ở đây V_i là thể tích chiếm bởi loại phân tử i, C_i là nồng độ của cấu tử i. Từ hệ thức (20.19) nếu lấy đạo hàm của G theo n_i ta có :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = G_i(T, P, C_i) \quad (20.20)$$

nghĩa là hóa thế μ_i biểu diễn theo G chỉ phụ thuộc T, P và nồng độ C_i không phụ thuộc n_i là số lượng tuyệt đối của cấu tử i trong hỗn hợp. Vì μ_i không phụ thuộc n_i nên ta có thể lấy tích phân (20.20).

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (20.21)$$

$$G = \sum \mu_i n_i \quad (20.22)$$

Đối với hệ gồm một cấu tử, ta có :

$$\mu = \frac{G}{n} \quad (20.23)$$

nghĩa là đối với chất nguyên chất, hóa thế bằng thế đẳng áp G của 1 mol chất đó. Đó là ý nghĩa vật lí rõ rệt nhất của hóa thế.

Cần nhắc lại rằng theo (20.20) thì μ_i phụ thuộc C_i không phụ thuộc n_i. Nếu xuất phát từ các biểu thức (20.16) - (20.18) để nhận được các biểu thức tương tự (20.21), ví dụ

$$dU = \sum \mu_i dn_i \ (S, V = \text{const}) \quad (20.24)$$

hoặc

$$dH = \sum \mu_i dn_i \ (S, P = \text{const}) \quad (20.25)$$

thì ta không thể lấy tích phân các biểu thức này, bởi vì ta không thể tự do thay đổi số mol của cấu tử i mà không làm thay đổi entropi hoặc thể tích chung của hệ. Nói cách khác, trong khi hệ thức (20.22) được thỏa mãn thì

$$U \neq \sum \mu_i n_i, \ H \neq \sum \mu_i n_i, \ F \neq \sum \mu_i n_i \quad (20.26)$$

Đây cũng là lí do vì sao trong nhiệt hàm người ta thường chọn hàm G để xác định hóa thế.

c) *Hóa thế và thế toàn phần.* Hệ thức (20.10) nhận được khi giả thiết T, P, $n_{j\neq i}$ = const, nghĩa là trừ số mol của cấu tử i, tất cả các biến số còn lại của hệ đều phải cố định. Tuy nhiên trong sự vận chuyển khối lượng, điều kiện này không phải lúc nào cũng được thỏa mãn. Ví dụ nếu hệ chứa các hạt tích điện (ion, electron) thì sự di chuyển khối lượng của chúng trong điện trường sẽ gắn liền với sự di chuyển điện tích. Nồng độ của các cấu tử trong phản ứng hóa học cũng không thể biến đổi độc lập, và gắn liền với nhau bằng phương trình tỉ lượng. Trong những trường hợp tương tự người ta biểu diễn các biến số phụ thuộc thông qua một biến số ví dụ n_i, được coi là độc lập. Khi đó đạo hàm của G theo n_i được gọi là *thế toàn phần*.

Ví dụ ta có hệ chứa ion i có điện tích z_i. Khi di chuyển dn_i mol ion trong điện trường φ thì điện tích tương ứng được di chuyển là :

$$de_i = z_i \cdot F dn_i \quad (20.27)$$

trong đó F – số Faraday. Vì vậy thay cho (20.8) ta phải viết :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \varphi de_i + \sum_i \mu_i dn_i =$$

$$= - SdT + VdP + \sum_i (\mu_i + z_i F_\varphi) dn_i \qquad (20.28)$$

Đạo hàm riêng của G theo n_i có giá trị :

$$\tilde{\mu} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \mu + z_i F_\varphi \qquad (20.29)$$

Ta gọi $\tilde{\mu}_i$ là thế điện hóa của cấu tử i trong hỗn hợp (một trường hợp của thế toàn phần). Như vậy thế toàn phần bao gồm hóa thế μ_i và tất cả các số hạng phản ánh các dạng công khác liên quan đến sự di chuyển khối lượng cấu tử i từ phần này sang phần khác của hệ.

d) *Phương trình Gibbs – Duhem.* Trong một hệ nhiệt động, hóa thế μ_i của các cấu tử i liên hệ với nhau bởi hệ thức :

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \qquad (20.30)$$

Hệ thức này có thể chứng minh như sau :

Theo (20.22) ta có :

$$G = \sum \mu_i n_i \qquad (20.22)$$

Lấy vi phân ta có :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \qquad (20.31)$$

Mặt khác theo (20.21) ta có :

$$dG = \sum \mu_i dn_i \qquad (20.21)$$

So sánh (20.21) và (20.31) ta rút ra (20.30).

Hệ thức (20.30) được gọi là phương trình Gibbs-Duhem sẽ được nghiên cứu ở chương dung dịch.

e) *Hóa thế của khí lí tưởng.* Đối với một chất nguyên chất theo (20, 23) ta có

$$\mu = \overline{G} \qquad (20.32)$$

ở đây $\overline{G} = \frac{G}{n}$ là thế đẳng áp của một *mol* chất, thường được gọi là *thế đẳng áp mol*.

Với 1 mol khí lí tưởng (PV = RT), từ (19.27) ta suy ra :

$$\left(\frac{\partial \overline{G}}{\partial P}\right)_T = \overline{V} = \frac{RT}{P}$$

hoặc

$$d\overline{G} = RT\frac{dP}{P} = RTdlnP \qquad (20.33)$$

Lấy tích phân (20.33) từ 1 đến P atm ta có :

$$\int_1^P d\overline{G} = \int_1^P RTdlnP = \overline{G} - \overline{G}_0 = RTlnP \qquad (20.34)$$

trong đó $\overline{G}_0$ là thế đẳng áp mol ở áp suất latm, từ đó suy ra

$$\mu = \mu^0 + RTlnP \tag{20.35}$$

Đối với một hỗn hợp khí lí tưởng, vì các cấu tử không tương tác với nhau, do đó ta có :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RTlnP_i \tag{20.36}$$

trong đó μ_i^0 là hóa thế của cấu tử i ở áp suất latm, P_i là áp suất riêng phần của cấu tử i ở nhiệt độ T.

Nếu biểu diễn thành phần của hỗn hợp qua nồng độ C_i (mol/l) hay phân số mol N_i thì hệ thức (20.36) được viết dưới dạng :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RTlnC_i \tag{20.37}$$

và

$$\mu_i = \mu_i^0 + RTlnN_i \tag{20.38}$$

§ 21. ĐIỀU KIỆN CÂN BẰNG NHIỆT ĐỘNG

Trạng thái nhiệt động của một hệ được gọi là cân bằng, nếu những thông số nhiệt động đặc trưng cho hệ không biến đổi theo thời gian. Trạng thái cân bằng có liên quan tới điều kiện bên ngoài và luôn luôn phụ thuộc vào điều kiện bên ngoài. Khi các điều kiện ngoài thay đổi thì trạng thái cân bằng cũ bị phá hủy và trạng thái cân bằng mới được thiết lập, ta gọi đó là sự chuyển dịch cân bằng.

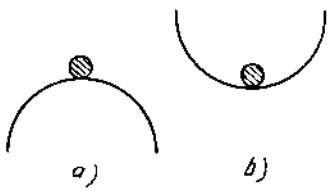
Trong thực tế, tồn tại nhiều dạng khác nhau của trạng thái cân bằng, nhưng ở đây ta chỉ xét tới trạng thái cân bằng bền. Theo quan điểm nhiệt động, trạng thái cân bằng bền của một hệ là trạng thái mà muốn chuyển nó sang trạng thái cân bằng ít bền hơn thì phải tiêu tốn công. Theo quan điểm thống kê, trạng thái cân bằng bền là trạng thái có xác suất nhiệt động lớn nhất trong điều kiện đã cho. Theo quan điểm vật lí, cân bằng bền cũng có tính chất động, sự thiết lập cân bằng không có nghĩa là mọi quá trình trong đó đều dừng lại, mà là các quá trình đó được tiến hành đồng thời theo hai hướng đối lập nhau với tốc độ như nhau. Ví dụ trong quá trình bay hơi của chất lỏng, nếu điều kiện bên ngoài không đổi thì trạng thái cân bằng sẽ đạt được khi tốc độ bay hơi chất lỏng và tốc độ ngưng tụ hơi bằng nhau. Áp suất hơi trong trường hợp này là áp suất hơi bão hòa.

Bây giờ ta nói về điều kiện cân bằng. Hệ ở trạng thái cân bằng là hệ trong điều kiện cho sẵn không có khả năng sinh công hữu ích, nghĩa là $\delta A'_{max} = 0$ do đó từ các hệ thức (18.7), (18.8), (18.10), (18.12) ta có thể viết điều kiện cân bằng như sau :

$$\begin{aligned} dU &= 0, \text{ nếu } S, V = const \\ dH &= 0, \text{ nếu } S, P = const \\ dF &= 0, \text{ nếu } T, V = const \\ dG &= 0, \text{ nếu } T, P = const \end{aligned} \tag{21.1}$$

Các hệ thức (21.1) có thể đáp ứng điều kiện của trạng thái cân bằng hoặc không bền (nếu các hàm đặc trưng U, F, H, G nhận giá trị cực đại), hoặc bền (nếu các hàm đặc trưng trên nhận giá trị cực tiểu). Trên hình 21.1a biểu diễn trạng thái cân bằng không

bền, còn trên hình (21.1b) biểu diễn trạng thái cân bằng bền. Chất lỏng quá lạnh, nước quá sôi, dung dịch chứa muối tan quá bão hòa là những ví dụ về trạng thái cân bằng không bền, còn cân bằng của các phản ứng hóa học, cân bằng giữa pha ngưng tụ và pha hơi bão hòa khi các điều kiện ngoài không đổi là các ví dụ về trạng thái cân bằng bền.



Hình 21.1
Ví dụ về cân bằng cơ học không bền (a) và bền (b).

Vì vậy, về mặt toán học, các hệ thức (21.1) chỉ mới là điều kiện cần nhưng chưa đủ. Điều kiện đủ của trạng thái cân bằng bền là đạo hàm bậc hai của các hàm nhiệt động tương ứng nhận giá trị dương, nghĩa là :

$$d^2U > 0, \text{ nếu } S, V = \text{const}$$

$$d^2H > 0, \text{ nếu } S, P = \text{const}$$

$$d^2F > 0, \text{ nếu } T, V = \text{const} \qquad (21.2)$$

$$d^2G > 0, \text{ nếu } T, P = \text{const}$$

Đối với các hệ kín, trong đó có các quá trình tự diễn biến, nếu hệ chưa ở trạng thái cân bằng thì tự nó sẽ đi đến trạng thái cân bằng. Trong quá trình tự diễn biến đó, khả năng sinh công của hệ giảm dần và các hàm đặc trưng tương ứng thỏa mãn các hệ thức sau :

$$dU < 0, \text{ nếu } S, V = \text{const}$$

$$dH < 0, \text{ nếu } S, P = \text{const}$$

$$dF < 0, \text{ nếu } T, V = \text{const} \qquad (21.3)$$

$$dG < 0, \text{ nếu } T, P = \text{const}$$

Đối với hệ cô lập, như nguyên lí II đã khẳng định, các quá trình sẽ tự diễn biến theo chiều tăng entropi, nghĩa là $dS > 0$ và trạng thái cân bằng đạt được khi

$$S = S_{max} \qquad (21.4)$$

Tóm lại trạng thái cân bằng bền của các quá trình xảy ra trong hệ kín đạt được khi một trong các hàm đặc trưng U, H, F, G nhận giá trị cực tiểu, còn trong hệ cô lập, khi entropi S nhận giá trị cực đại.

Cần lưu ý rằng để tìm điều kiện cân bằng ta cần xác định giá trị cực tiểu của hàm đặc trưng tương ứng, trong đó có thể biến đổi bất kì biến số nào trừ hai biến số tự nhiên của hàm đó phải được giữ cố định. Chẳng hạn, nếu dùng hàm $G = G(T, P)$ làm tiêu chuẩn để xét cân bằng thì ta phải tìm cực tiểu của hàm này trong điều kiện T, P = const, còn tất cả các biến số khác đều có thể thay đổi, ví dụ nồng độ các chất. Khi đó thế đẳng áp G sẽ giảm đến giá trị cực tiểu do việc chuyển chất từ pha này sang pha khác hoặc do phản ứng hóa học. Lí luận tương tự cũng áp dụng cho những trường hợp khác.

BÀI TẬP

1. Từ phương trình $dU = TdS - pdV$ và $H = U + PV$ chứng minh rằng

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P = T - P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

2. Tính ΔG và ΔF của quá trình giãn nở đẳng nhiệt thuận nghịch từ thể tích V_1 đến V_2 của 1mol khí thực tuân theo phương trình trạng thái $PV = RT.\left(1 + \frac{A}{V}\right)$, trong đó A là hằng số phụ thuộc vào nhiệt độ.

3. Chứng minh rằng, đối với khí lí tưởng :

a) $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P = -S - R$

b) $\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = -V$

4. Ở -5^oC, áp suất hơi bão hòa của benzen rắn tinh thể là 17,1mmHg và của benzen lỏng quá lạnh là 19,8mmHg. Tìm biến thiên thế đẳng áp trong quá trình đông đặc của 1mol benzen quá lạnh ở nhiệt độ trên, coi hơi benzen là khí lí tưởng.

5. Xác định dấu của đại lượng ΔG đối với các quá trình sau.

C_6H_6 (l, $t = 0^oC$) $\rightleftharpoons$ C_6H_6 (r, $t = 0^oC$)

C_6H_6 (l, $t = 5,5^oC$) = C_6H_6 (r, $t = 5,5^oC$)

C_6H_6 (l, $t = 10^oC$) = C_6H_6 (r, $t = 10^oC$)

Biết rằng C_6H_6 nóng chảy ở $t = 5,5^oC$.

6. Ở 0^oC, nhiệt nóng chảy của nước $\Delta\overline{H}_{nc} = 1436$ cal/mol, nhiệt dung của nước đá và nước lỏng là $\overline{C}_{p.r} = 8,9$ cal/mol.K, $\overline{C}_{p.l} = 18$ cal/mol.K. Tính ΔH, ΔS và ΔG của quá trình chuyển 1mol nước từ trạng thái rắn sang lỏng ở -10^oC.

7. Một mol khí CO_2 ở 25^oC, được giãn nở đẳng nhiệt từ áp suất 3atm đến 1atm. Hãy tính ΔG và ΔF của quá trình, nếu :

a) Khí CO_2 được xem là khí lí tưởng.

b) Khí CO_2 tuân theo phương trình Van der Waals

$$\left(P + \frac{a}{\overline{V}^2}\right)(V - b) = RT \text{ với } a = 3,16l^2 \text{ atm/mol}^2,\ b = 0,0428 \text{ l/mol}$$

8. Xác định Q, A, ΔU, ΔH, ΔS, ΔF và ΔG trong quá trình hóa hơi 1mol nước ở áp suất $p = 0,15$ kg/cm^2. Biết rằng, ở điều kiện này, nước sôi ở $t = 53,6^oC$, thể tích riêng của nước lỏng và hơi nước có giá trị $V_l = 0,0010173$ m^3/kg, $V_h = 10,21$ m^3/kg, nhiệt hóa hơi của nước $\Delta H_{hh} = 567$ kcal/kg (1kcal = 426,9kgm)

9. Chứng minh rằng, đối với khí lí tưởng :

a) $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V = -S + R$; b) $\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = -P$; c) $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P = -S - R$

10. Chứng minh rằng :

a) $U = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V - P\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$;

b) $dG = V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left[V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - S\right] dT$;

c) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$; d) $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$;

đ) $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$.

11. Chứng minh công thức :

$$F = T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_V ,$$

$$G = T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_P$$

12. Cho biết $\Delta H^o = A + aT + bT^2 + CT^3 + ...$

Hãy tính giá trị của ΔG^o.

13. Chứng minh rằng U và H có giá trị bằng hệ số góc của các đường biểu diễn các hàm

$$\frac{F}{T} = f\left(\frac{1}{T}\right) \text{ và } \frac{G}{T} = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

14. Chứng minh rằng đối với chất khí tuân theo phương trình trạng thái

$$PV = nRT - \frac{n^2a}{V} \text{ thì } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{nRV^2}{2n^2a - PV^2}$$

15. Chứng minh rằng, đối với chất khí tuân theo phương trình Van der Waals

$$P + \frac{a}{V^2}(V - b) = RT \text{ thì}$$

a) $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{a}{C_V V^2}$;

b) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{C_V(V-b)}{RT}$.

Từ (b) tìm phương trình liên hệ nhiệt độ và thể tích đối với quá trình giãn nở đoạn nhiệt thuận nghịch, giả sử C_V không phụ thuộc vào T và V.

16. Chứng minh rằng, đối với chất khí tuân theo phương trình trạng thái Berthelot :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2} \text{ thì}$$

a) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V-b} + \frac{a}{V^2T^2}$;

b) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{2a}{TV^2}$;

c) $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{-2a}{T^2V^2}$;

d) $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S = -\frac{C_V}{T}\left(\frac{R}{V-b} + \frac{a}{T^2V^2}\right)$.

17. Xác định ΔG, ΔH và ΔS của quá trình chuyển 1 mol nước chậm đông thành nước đá ở 268K. Biết rằng ở 273K, thì $\Delta H_{nc} = 72,7$ cal/g, $C_{p,l} = 1$ cal/g.K, $C_{p,r} = 0,48$ cal/g.K.

18. Ở 298K, entropi $\overline{S}$ và sinh nhiệt $\Delta\overline{H}_{sn}$ của lưu huỳnh trực thoi và đơn tà có giá trị tương ứng là 7,62 và 7,78 cal/mol. K, 0 và 72 cal/mol. Coi khối lượng riêng của chúng như nhau. Xác định ΔG của quá trình $S_{trực\ thoi} \rightarrow S_{đơn\ tà}$.

19. Ở 25°C và 1atm, entropi $\overline{S}$, thiêu nhiệt $\Delta\overline{H}_{t.n}$, khối lượng riêng d của kim cương và than chì, có giá trị tương ứng là 0,585 và 1,365 cal/mol.K, 94,484 và 94,030 cal/mol ; 3,513 và 2,266 g/cm^3. Xác định $\Delta\overline{G}, \Delta\overline{H}$ của quá trình chuyển kim cương thành than chì ở 25°C và 1 atm.

20. Xác định ΔU, ΔH, ΔF, ΔG, $V_{cuối}$ và $T_{cuối}$ của quá trình giãn nở đoạn nhiệt 1l oxi ở t = 25°C từ p_1 = 5 đến p_2 = 1atm. Biết rằng ở 1 atm và 25°C thì đối với oxi S^o = 49,03 cal/mol.K và $\overline{C}_p$ = 7 cal/mol.K.

21. Cho 1 mol khí thực tuân theo phương trình trạng thái $(P + aP^2)(V - b) = RT$, trong đó a, b và R là các hằng số. Tính ΔG $(G - G^o)$, ΔS$(S - S^o)$ và ΔH$(H - H^o)$. Biết rằng :

$$G^o = \lim_{P \to 0}(G - RT\ln P)$$

22. Chứng minh rằng, đối với khí thực tuân theo phương trình Van der Walls thì

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{nR}{V - nb} ; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{n^2a}{V^2}.$$

Dựa vào các hệ thức này, tính ΔU, ΔH, ΔG và ΔS của quá trình giãn nở đẳng nhiệt khí từ thể tích V_1 đến V_2.

23. Phương trình trạng thái của chất lỏng thông thường có dạng :

$$V = V_o\,[1 + \alpha t - \beta(p - 1)]$$

Trong đó α, β và V_o là hệ số giãn nở nhiệt, hệ số nén đẳng nhiệt và thể tích ở điều kiện chuẩn.

Đối với nước, trong khoảng nhiệt độ từ 0 đến 30°C, áp suất từ 1 đến 20atm, thì

$$\alpha = 2{,}1.\ 10^{-4}K^{-1}$$
$$\beta = 4{,}9.10^{-5}atm^{-1} ;$$
$$V_o = 0{,}018l.mol^{-1}$$

– Chứng minh rằng :

a) $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V_o[1 - 273\alpha - \beta(P-1)]$;

b) $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -V_o\alpha$; c) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha}{\beta}$.

– Xác định Q, A, ΔH và ΔS của quá trình nén đẳng nhiệt thuận nghịch 100mol nước từ 1 đến 11atm ở 27°C.

(1l.atm = 24, 22cal).

24. Xác định ΔS, ΔH và ΔU của quá trình chuyển 1mol H_2O (l, 20°C, 1 at) → 1mol H_2O (khí, 250°C, 1 atm). Biết rằng :

$$C_{p(l)} = 18 \text{ cal/mol.K}$$
$$C_{p(k)} = 8{,}6 \text{ cal/mol.K}$$
$$\Delta H_{hh} = 9720 \text{ cal/mol ở } 100°C, 1atm.$$

CHƯƠNG V

MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA THẾ ĐẲNG ÁP

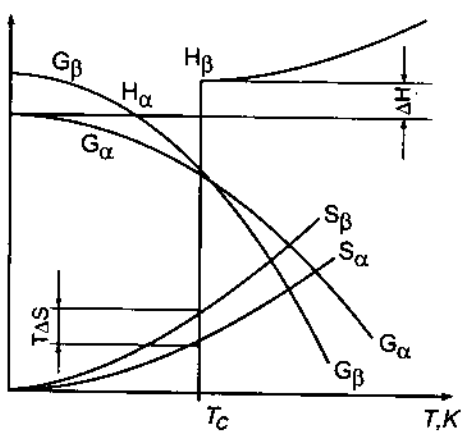
Trong các thế nhiệt động thì thế đẳng áp G = G(T, P) có ứng dụng rộng rãi nhất, vì việc tiến hành các quá trình trong điều kiện nhiệt độ và áp suất không đổi là thuận tiện hơn cả về mặt thực nghiệm.

Trong số các ứng dụng của thế đẳng áp, ở đây ta khảo sát việc dùng hàm G để xét cân bằng pha, các đặc trưng nhiệt động của phản ứng hóa học, các đặc trưng nhiệt động của khí thực. Vấn đề cân bằng phản ứng sẽ được xem xét riêng ở chương VI.

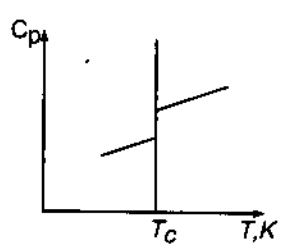
§22. CÂN BẰNG PHA.

1. Một số khái niệm. Ta hãy tưởng tượng một hệ gồm một cấu tử duy nhất là nước ở 273,16K và áp suất 4,579mmHg nước có thể tồn tại ở 3 trạng thái rắn, lỏng và hơi. Đó là một ví dụ về sự cân bằng giữa 3 pha rắn, lỏng và hơi.

Pha là tập hợp các phần đồng nhất về thành phần và các tính chất nhiệt động của một hệ (hoặc các phần mà các tính chất đó biến đổi liên tục theo tọa độ không gian) và tách khỏi các phần khác của hệ bằng các bề mặt phân chia. Trong ví dụ trên nước lỏng ở trong bình và những giọt nước đọng trên thành và nắp bình đều thuộc pha lỏng, tất cả các mảnh nước đá trong bình đều thuộc pha rắn, còn hơi nước tạo thành pha hơi. Nếu ta có một dung dịch gồm hai chất (hai cấu tử) A và B hòa tan vào nhau, đồng thời mỗi chất có thể tồn tại ở trạng thái tinh thể riêng biệt cũng như ở trạng thái hơi thì ta sẽ có 1 pha lỏng, 2 pha rắn (A và B) và 1 pha hơi. Nước trong đại dương tuy không đồng nhất và tính chất (nồng độ các chất tan, tỉ khối thay đổi theo độ sâu v.v...) nhưng nếu các tính chất đó biến đổi liên tục từ điểm này sang điểm khác thì theo định nghĩa cũng thuộc 1 pha lỏng.



Hình 22. 1
Biến thiên ΔG = 0, ΔH . ΔS ≠ 0 tại nhiệt độ chuyển pha loại một T_c



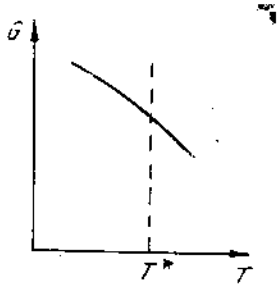
Hình 22–2.
Biến thiên nhảy vọt của nhiệt dung tại nhiệt độ chuyển pha loại một T_c.

Một hệ sẽ được gọi là đồng thể nếu nó chỉ gồm một pha và gọi là dị thể nếu nó gồm hai pha trở lên.

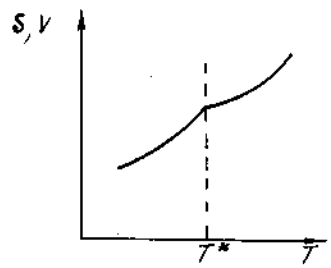
Khái niệm về cấu tử sẽ được nêu đầy đủ khi đề cập đến quy tắc pha (chương VIII), ở đây ta sẽ hiểu một cách đơn giản cấu tử là chất hoặc những chất tạo thành hệ. Ví dụ nước là một cấu tử, dung dịch muối ăn gồm hai cấu tử là nước và muối ăn.

Một trong những nhiệm vụ của lí thuyết nhiệt động là xác định điều kiện bền cũng như vùng tồn tại của các pha riêng biệt. Nói chung nếu không bị ràng buộc bởi các điều kiện ngoài thì một chất có thể tồn tại ở nhiều pha khác nhau. Ví dụ nước đá có đến 6 dạng khác nhau ; Cacbon có 2 pha rắn, nhưng cacbon lỏng thì đến nay chưa nhận được ; Iốt chỉ tồn tại ở pha rắn và pha hơi ; canxi cacbonat trước khi nóng chảy hoặc bay hơi đã bị phân hủy, do đó chỉ tồn tại ở pha rắn. Khác với trạng thái của vật chất có thể tồn tại ở nhiều pha khác nhau (các dạng thù hình khác nhau) trạng thái khí hoặc lỏng thường chỉ ứng với một pha nhất định, trừ trường hợp heli lỏng có thể tồn tại ở 2 pha khác nhau kí hiệu là HeI và HeII.

Trong những điều kiện xác định hệ có thể tồn tại ở một pha hoặc một số pha xác định nằm cân bằng với nhau. Sự chuyển từ pha này sang pha kia ở trạng thái cân bằng kèm theo sự biến đổi các tính chất nhiệt động của hệ. Đối với hệ gồm một cấu tử, tùy



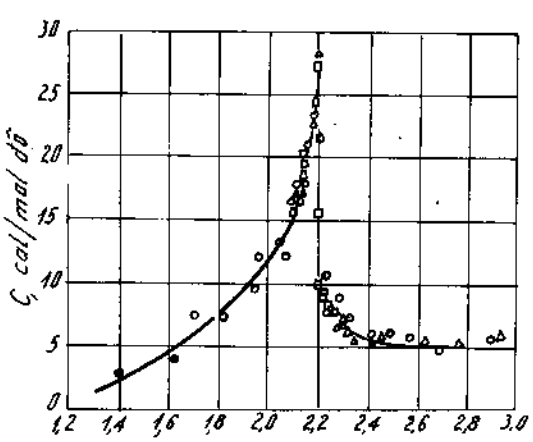
Hình 22-3
Biến thiên của thế đẳng áp khi thay đổi nhiệt độ tại vùng chuyển pha loại hai.



Hình 22-4
Biến thiên của entropi S và thể tích V khi thay đổi nhiệt độ tại vùng chuyển pha loại hai.

theo đặc điểm của sự biến đổi các tính chất này người ta phân biệt chuyển pha loại một và chuyển pha loại hai.

2. Chuyển pha loại một. Ví dụ về một trường hợp chuyển pha loại một là cân bằng lỏng hơi. Tại nhiệt độ chuyển pha biến thiên thế đẳng áp



Hình 22-5
Sự phụ thuộc nhiệt dung của heli lỏng vào nhiệt độ tại vùng chuyển pha loại hai

$$dG = 0 \qquad (22.1)$$

Nếu viết hệ thức (21.1) ứng với sự chuyển 1mol chất thì ta có :

$$\Delta\overline{G} = \overline{G}_h - \overline{G}_l = 0$$

hoặc $$\overline{G}_h = \overline{G}_l \qquad (22.2)$$

có nghĩa là thế đẳng áp mol ở hai pha nằm ở trạng thái cân bằng là bằng nhau.

Mặt khác, theo các hệ thức (19.26) và (19.27) ta có :

$$\left(\frac{\partial\overline{G}_l}{\partial P}\right)_T = V_l, \quad \left(\frac{\partial\overline{G}_h}{\partial P}\right)_T = V_h \qquad (22.3)$$

và $$\left(\frac{\partial \overline{G}_l}{\partial T}\right)_P = -\overline{S}_l \ , \ \left(\frac{\partial \overline{G}_h}{\partial T}\right)_P = -\overline{S}_h \qquad (22.4)$$

Vì thể tích và entropi của 1mol ở thể hơi khác ở thể lỏng, do đó

$$\Delta\overline{V} = \overline{V}_h - \overline{V}_l \neq 0 \qquad (22.5)$$

và $$\Delta\overline{S} = \overline{S}_h - \overline{S}_l \neq 0 \qquad (22.6)$$

Đối với hiệu ứng nhiệt của quá trình chuyển pha cân bằng, vì :

$$\Delta\overline{G} = \Delta\overline{H} - \overline{T}\Delta\overline{S} = 0$$

do đó $$\Delta\overline{H} = T\Delta\overline{S} \neq 0 \qquad (22.7)$$

Qua sự phân tích trên đây đi đến kết luận : đặc điểm của chuyển pha loại một là tại điểm chuyển pha, mặc dầu hàm G có giá trị như nhau ở hai pha ($\Delta G = 0$) nhưng đạo hàm bậc một của G biểu thị các tọa độ của trạng thái (S, V...) biến thiên nhảy vọt. Những điều trình bày trên đây, được minh họa trên hình 22.1.

Tại điểm chuyển pha loại một các đại lượng như hệ số giãn nở nhiệt α, hệ số nén đẳng nhiệt β, nhiệt dung C_p trở nên vô định. Điều này có thể chứng minh như sau :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \to \infty \qquad (22.8)$$

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \to \infty \qquad (22.9)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \to \infty \qquad (22.10)$$

vì tại điểm chuyển pha $dV, dS \neq 0$ nhưng $dP, dT = 0$. Chẳng hạn trong nhiều trường hợp biến thiên của nhiệt dung tại điểm chuyển pha loại một có dạng như được mô tả trên hình 22.2. Tóm lại chuyển pha loại một là sự chuyển pha trong đó $\Delta G = 0$, nhưng đạo hàm bậc một của G biến thiên nhảy vọt : $\Delta V, \Delta S \neq 0$; $\Delta H \neq 0$; $\Delta C_P \neq 0$. Quá trình nóng chảy hoặc kết tinh, quá trình hóa lỏng hoặc bay hơi, quá trình thăng hoa v.v... là những ví dụ về sự chuyển pha loại một.

3. Chuyển pha loại hai. Chuyển pha loại hai là những trường hợp, trong đó tại điểm chuyển pha đạo hàm bậc một của G có giá trị như nhau ở hai pha, nghĩa là $\Delta S = 0$, $\Delta V = 0$, $\Delta H = 0$, v.v... nhưng đạo hàm bậc hai của G (tức đạo hàm bậc một của các tọa độ trạng thái S, v.v...) thì biến đổi nhảy vọt, do đó các đại lượng α, β,

C_p trong các hệ thức (22.8) - (22.10) sẽ có giá trị khác nhau ở 2 pha khác nhau. Các giá trị của G, S, V tại điểm chuyển pha loại hai được biểu diễn trên hình 22.3 và 22.4. So sánh hai hình 22.3 và 22.1 ta thấy rằng đường biểu diễn G(T) trong trường hợp chuyển pha loại hai không có điểm gẩy, nghĩa là nếu kéo dài đường G(T) từ pha này sang pha kia thì ta cũng chỉ nhận được một đường cong duy nhất. Vì vậy trong chuyển pha loại hai không tồn tại những trạng thái không bền tương tự như trạng thái lỏng quá lạnh trong chuyển pha loại một.

Thuộc chuyển pha loại hai là sự chuyển giữa hai dạng heli lỏng $He_I \rightleftharpoons He_{II}$ ở 2,2K, sự chuyển của sắt từ trạng thái sắt từ sang trạng thái thuận từ ở nhiệt độ Curi, sự chuyển các kim loại bình thường thành chất siêu dẫn ở nhiệt độ thấp, quá trình hình thành và phân hủy các hợp kim v.v...

Trên hình 22.5 biểu diễn sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ của heli lỏng. Ta thấy tại điểm chuyển pha nhiệt dung biến đổi nhảy vọt, đường biểu diễn $C_p(T)$

có dạng chữ λ (lamđa), do đó điểm chuyển pha trong trường hợp này thường được gọi là điểm λ.

Về mặt định lượng, chuyển pha loại một tuân theo phương trình Clapeyron - Clausius, còn chuyển pha loại hai - phương trình Erenfest. Sau đây ta chỉ khảo sát phương trình Clapeyron - Clausius và chuyển pha loại một.

4. Phương trình Clapeyron - Clausius. Trong chương IV bằng phương pháp chu trình ta đã chứng minh được hệ thức (18.3) là phương trình Clapeyron - Clausius. Ở đây ta nêu thêm một vài cách chứng minh khác bằng phương pháp thế nhiệt động.

Cách 1. Giả sử ta có một mol cấu tử i tồn tại ở hai pha cân bằng (') và ('') ở nhiệt độ T và áp suất P. Theo phương trình (21.1), ở điều kiện cân bằng, khi T, P = const, ta có thể viết :

$$\overline{G'}_{i(T,P)} = \overline{G''}_{i(T,P)} \tag{22.11}$$

Ở đây $\overline{G'}_i$ và $\overline{G''}_i$ là thế đẳng áp mol (hóa thế) của cấu tử i ở hai pha (') và ('').

Khi thay đổi đồng thời cả nhiệt độ T và áp suất P một khoảng vô cùng nhỏ dT và dP thế đẳng áp cũng thay đổi một đại lượng dG. Ở điều kiện mới ứng với nhiệt độ T + dT, áp suất p + dp, ta có :

$$\overline{G'}_i + d\overline{G'}_i = \overline{G''}_i + d\overline{G''}_i \tag{22.12}$$

Vậy

$$d\overline{G'}_i = d\overline{G''}_i \tag{22.13}$$

Thay giá trị $d\overline{G} = -\overline{S}dT - \overline{V}dP$ vào phương trình trên, ta được :

$$-\overline{S'}_i dT + \overline{V'}_i dP = -\overline{S''}_i dT + \overline{V}_i dP \tag{22.14}$$

Sau khi biến đổi, ta được :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\overline{S''}_i - \overline{S'}_i}{\overline{V''}_i - \overline{V'}_i} = \frac{\Delta\overline{H}}{T\Delta\overline{V}} \tag{22.15}$$

Phương trình (22.15) do Clapeyron và Clausius tìm ra đầu tiên, nên gọi là phương trình Clapeyron - Clausius. Phương trình này còn có thể chứng minh bằng các cách khác.

Cách 2 . Dựa vào hàm đặc trưng F và hệ thức (19.16) ta có

$$dF = -PdV - SdT \tag{19.16}$$

Vì dF là vi phân toàn phần nên :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \left(\frac{dS}{dV}\right)_T \tag{19.40}$$

Đây chính là hệ thức Maxweell thứ ba (19.40).

Khi một chất thay đổi trạng thái tập hợp (chuyển pha) ví dụ nóng chảy, hóa hơi. ... thì nó sẽ hấp thụ một lượng nhiệt $Q = \lambda dn$, trong đó λ là ẩn nhiệt chuyển pha, dn là biến thiên số mol chất chuyển pha. Mặt khác, theo định nghĩa về entropi, ta có :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\lambda dn}{T}$$

ngoài ra $dV = (\overline{V}'' - \overline{V}')dn = \Delta\overline{V}dn$, trong đó $\Delta\overline{V}$ là biến thiên thể tích của một mol chất nghiên cứu khi chuyển pha.

Vậy, ta có :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda dn}{T\Delta\overline{V}dn} \text{ hoặc } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\overline{H}}{T\Delta\overline{V}} \qquad (22.15)$$

là công thức cần chứng minh.

Cách 3. Dựa vào công thức tính áp suất nội (19.43) của các chất ta có :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \qquad (19.43)$$

vì $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

nên ta có : $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\Delta U}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{\Delta V} - \frac{P\Delta V}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{\Delta V} - P$

Vậy : $T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{\Delta H}{\Delta V} - P$

hoặc $\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \frac{\Delta\overline{H}}{T\Delta\overline{V}} \qquad (22.15)$

là công thức cần chứng minh.

Phương trình Clapeyron – Clausius biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa P vào nhiệt độ T, ở trạng thái cân bằng giữa hai pha của một chất nguyên chất. Từ sự phụ thuộc đó ta có thể xác định được nhiệt chuyển pha ΔH và sự phụ thuộc của nó vào nhiệt độ.

Phương trình Clapeyron – Clausius là biểu thức định lượng của nguyên lí chuyển dịch cân bằng Le Chatelier áp dụng cho quá trình chuyển pha loại một trong hệ cân bằng. Dưới đây, chúng ta khảo sát một số quá trình đó.

a) Quá trình nóng chảy : Bất kì chất nào khi nóng chảy cũng nhận nhiệt ($\Delta H > 0$). Do đó, dấu của dP/dT trong phương trình (22.15) phụ thuộc vào dấu của ΔV_{nc}.

– Khi $\Delta V_{nc} > 0$, đó là trường hợp phổ biến nhất, ta có dP/dT hay dT/dP > 0, dT/dP đặc trưng cho sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy vào áp suất ngoài tác dụng lên hệ, do đó trong trường hợp này, khi áp suất ngoài tăng thì nhiệt độ nóng chảy cũng tăng.

Ví dụ : đối với benzen nguyên chất, nhiệt độ nóng chảy $t_{nc} = 5{,}5^oC$ ở áp suất p = 1atm, nhiệt nóng chảy $\Delta H_{nc} = 30{,}6$ cal/g, thể tích riêng của nó ở thể lỏng và thể rắn là $V_l = 1{,}119\ cm^3/g$ và $V_r = 1{,}106\ cm^3/g$. Theo phương trình (22.15) ta có :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{n.c}}{T.\Delta V_{n.c}} = \frac{30{,}6 . 41 . 3}{278{,}7.(1{,}119 - 1{,}106)}$$

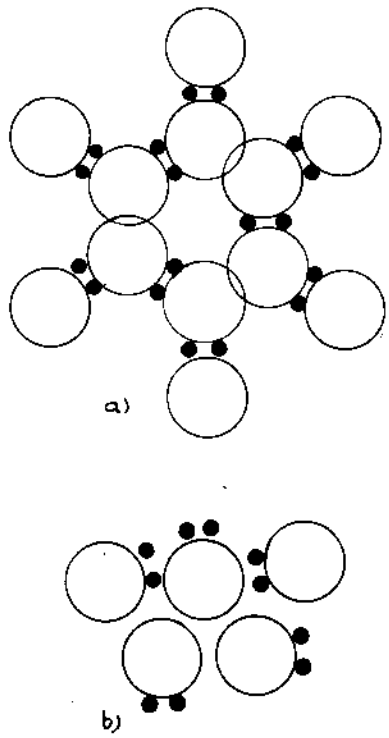
(1cal = 41,3 cm^3.atm).

Vậy $\frac{dP}{dT} = 349\ atm/K.$

hoặc $\frac{dT}{dP} = 0{,}00285\ K/atm.$

nghĩa là khi áp suất ngoài tăng lên 1atm thì nhiệt độ nóng chảy của benzen tăng lên $0{,}00285^o$, hoặc khi nhiệt độ nóng chảy tăng lên 1°, thì áp suất tăng 394atm.

Khi $\Delta V < 0$, nghĩa là khi nóng chảy, thể tích của hệ giảm, đó là trường hợp của nước, gang và bitmut. Đối với chúng dT/dP < 0, nghĩa là nhiệt độ nóng chảy giảm khi tăng áp suất ngoài và ngược lại. Ví dụ, đối với nước, nhiệt độ nóng chảy ở 0^oC là



Hình 22.6
Biểu diễn trên mặt phẳng cấu trúc phân tử của nước.
a) Cấu trúc xốp của nước đá ;
b) Cấu trúc đặc khít hơn của nước lỏng. Vòng tròn lớn – nguyên tử oxi, chấm đen – nguyên tử hiđro.

ΔH = 80 cal/g. Ở trạng thái rắn, nước có cấu tạo mạng lưới hình lục giác, giữa các phân tử có những lỗ trống. Khi nóng chảy mạng lưới bị phá vỡ, các phân tử phân bố đặc khít hơn (hình 22.6). Do đó khi nóng chảy thể tích riêng của nước giảm, và có giá trị nhỏ nhất là 4°C. Còn ở 0°C thể tích riêng của nước lỏng V_l = 1,00013 cm^3/g và của nước đá V_r = 1,0907 cm^3/g. Do đó theo phương trình (22.15) ta có :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{n.c}}{T\Delta V_{n.c}} = \frac{80.41,3}{273,1(1,00013 - 1,0907)} =$$

$$= \frac{80.41,3}{273,1(-0,0905)} = -134 atm/K,$$

hoặc $\frac{dT}{dP} = -0,00753 K/atm.$

Từ kết quả nhận được ta suy ra, muốn cho nước nóng chảy (hoặc đông đặc) ở −1°C, áp suất phải tăng thêm 134atm (nghĩa là ở 135atm).

Tính chất đặc biệt này của nước có vai trò quan trọng trong các quá trình địa chất và sinh học. Sự giãn nở của nước khi đóng băng trong các khe, hốc ở các lớp đá là một trong những nguyên nhân chủ yếu phá hủy chúng. Trên các hồ ao sông biển ở xứ lạnh, nước đóng thành băng, nổi lên bề mặt tạo thành một lớp cách nhiệt, ngăn cản sự đóng băng ở phía dưới, tạo điều kiện cho sinh vật dưới nước sống qua mùa đông :

Đối với bitmut ta có dT/dP = −0,00358 K/atm, gang cũng có tính chất tương tự. Tính chất đó có ứng dụng quan trọng trong kĩ thuật đúc gang.

b) Quá trình hóa hơi và thăng hoa : Trong các quá trình này, pha lỏng hoặc rắn nằm cân bằng với pha hơi. Nếu quá trình hóa hơi tiến hành trên bề mặt chất lỏng thì gọi là sự bay hơi. Hơi ở trạng thái cân bằng với pha lỏng hoặc rắn được gọi là hơi bão hòa. Nhiệt hóa hơi là lượng nhiệt cần thiết để chuyển vật chất từ pha lỏng sang pha hơi, và cũng như nhiệt nóng chảy, luôn luôn có giá trị dương ($\Delta H_{hh} > 0$). Mặt khác, vì thể tích riêng hoặc thể tích mol của pha hơi lớn hơn rất nhiều so với thể tích pha lỏng hoặc pha rắn, nên có thể viết $\Delta V_{hh} = V_h - V_{l(r)} \simeq V_h > 0$. Do đó, trong quá trình hóa hơi hoặc thăng hoa, áp suất hơi bão hòa tăng khi nhiệt độ tăng ($dP/dT > 0$ hoặc $dT/dp > 0$) và phương trình (22.15) có thể viết ở dạng :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{hh}}{TV_h} \qquad (22.16)$$

Phương trình (22.16) áp dụng được cho mọi chất ở vùng nhiệt độ T cách xa nhiệt độ tới hạn của chúng.

5. Ứng dụng phương trình Clapeyron – Clausius để tính áp suất hơi bão hòa. Dựa vào hệ thức (22.16) ta có thể tìm được phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa vào nhiệt độ.

Nếu áp suất hơi bão hòa không quá lớn, có thể coi hơi là khí lí tưởng, khi đó thay $V = \frac{RT}{P}$ vào hệ thức (22.16) ta được

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{hh} \cdot P}{RT^2}$$

hoặc

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{hh}}{RT^2} \qquad (22.17)$$

Lấy tích phân phương trình trên ta được :

$$\ln P = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H_{hh}}{T^2} dT + j \qquad (22.18)$$

Hằng số tích phân j được gọi là *hằng số hóa học thực*, được sử dụng trong việc tính toán hằng số cân bằng hóa học. (xem hệ thức (33.9)).

Để lấy tích phân trên, cần biết sự phụ thuộc của nhiệt hóa hơi vào nhiệt độ. Nếu giả thiết ΔH_{hh} = const, ta có :

$$\lg P = \frac{-\Delta H_{hh}}{4{,}575.T} + \frac{j}{2{,}303} \qquad (22.19)$$

Hệ thức này có thể viết dưới dạng

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B \qquad (22.20)$$

trong đó A và B là những hằng số.

Sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa vào nhiệt độ của một số chất lỏng được nêu ra ở bảng (22.1) và trên các hình 22.7 và 22.8.

Bảng 22.1

Áp suất hơi bão hòa (mmHg) của một số chất lỏng ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ (°C)	CCl_4	C_2H_5OH	CH_3COOH	C_6H_6	H_2O
0	32,9	12,7	3,5	25,5	4,6
10	56,0	24,2	6,4	45,2	9,2
20	91,0	44,5	11,8	75,6	17,5
30	142,3	78,5	20,1	120,2	31,8
40	214,8	133,7	34,2	183,6	55,3
50	314,4	219,9	56,3	271,4	92,5
60	447,4	350,2	88,3	390,1	149,4
70	621,1	541,1	137,9	547,4	233,7
80	843,3	812,9	202,3	753,6	355,1
90	1122,0	1187,0	292,7	1016,1	525,8
100	1463,0	1693,0	417,0	1344,3	760,0

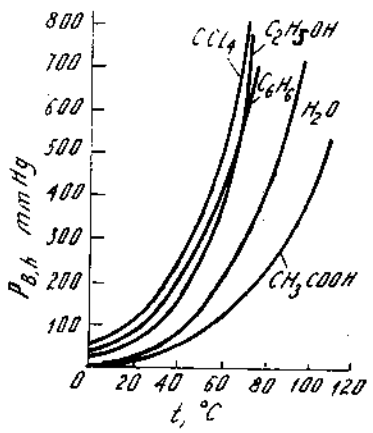
Dựa vào các đường thẳng trong tọa độ lgP – 1/T ta có thể xác định được áp suất hơi bão hòa ở một nhiệt độ nào đó bằng phương pháp nội suy hoặc ngoại suy.

Trên hình (22.9) đoạn $\overline{oa}$ bằng hằng số B, còn hệ số góc $tg\alpha = - tg\beta = - A$ trong phương trình (22.20). Như vậy

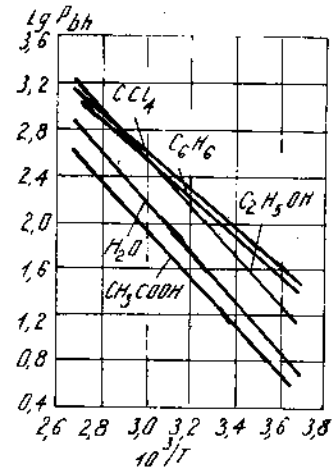
$$tg\beta = \frac{\overline{oa}}{\overline{ob}} = A = \frac{\Delta H_{hh}}{4,575} \qquad (22.21)$$

Nếu lấy tích phân phương trình (22.17) trong giới hạn nhiệt độ từ T_1 đến T_2 tương ứng với áp suất từ P_1 đến P_2, ta được :

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{hh}}{4,575} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \qquad (22.22)$$



Hình 22–7. Áp suất hơi bão hòa của một số chất lỏng ở các nhiệt độ khác nhau.



Hình 22–8. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $lgP_{bh} - 1/T$ đối với một số chất lỏng

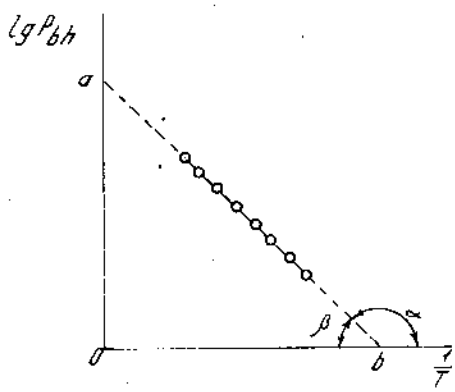
Phương trình này có thể dùng để tính một trong năm đại lượng (P_1, P_2, T_1, T_2 và ΔH_{hh}), khi biết bốn đại lượng còn lại. Chẳng hạn nếu biết nhiệt hóa hơi và áp suất hơi ở một nhiệt độ, có thể tính được áp suất hơi ở nhiệt độ khác.

Để thu được số liệu chính xác hơn, khi lấy tích phân phương trình (22.17) cần lưu ý đến sự phụ thuộc của nhiệt hóa hơi vào nhiệt độ. Ở đây có thể sử dụng phương trình Kirrchoff :

$$\Delta H_T = \Delta H_o + \int_o^T (C_h - C_l)\, dT \qquad (22.23)$$

Trong đó ΔH_o là nhiệt hóa hơi ở 0 K, tính được bằng phương pháp ngoại suy.

Cần lưu ý rằng trong hệ cân bằng lỏng – hơi, khi thay đổi nhiệt độ thì áp suất cũng thay đổi, do đó việc sử dụng phương trình Kirchoff gặp khó khăn, vì ở đây, C_h và C_l không phải là nhiệt dung đẳng áp, nhất là đối với C_h. Nếu chấp nhận $C_h - C_l = C_{p,h} - C_{p,l} = \Delta C_p$, thì kết hợp hai phương trình (22.17) và (22.23) ta được :



Hình 22–9. Phương pháp xác định nhiệt hóa hơi ΔH_{hh} bằng đồ thị.

$$\lg P = \frac{\Delta H_o}{4{,}575T} + \frac{1}{4{,}575}\int_o^T \frac{\int \Delta C_p dT}{T^2} dT + \frac{j}{2{,}303} \qquad (22.24)$$

Nếu giả thiết ΔC_p = const, nghĩa là chấp nhận nhiệt dung hơi và lỏng không phụ thuộc nhiệt độ, thì phương trình (22.24) trở thành :

$$\lg P = -\frac{\Delta H_o}{4{,}575T} + \frac{\Delta C_p}{1{,}987}\lg T + \frac{j}{2{,}303} \qquad (22.25)$$

hoặc có thể viết :

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B\lg T + C \qquad (22.26)$$

Biểu thức này là phương trình thực nghiệm về sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa vào nhiệt độ. Tất cả các phương trình trên đây đều có thể áp dụng được cho quá trình thăng hoa.

Sau đây ta nêu một số ví dụ về tính toán dựa trên phương trình Clapeyron - Clausius.

Ví dụ 1 : Tính nhiệt thăng hoa của iot, biết áp suất hơi bão hòa của iot rắn ở hai nhiệt độ như sau :

ở $t_1 = 45^oC$, $p_1 = 1{,}488$mmHg

ở $t_2 = 55^oC$, $p_2 = 3{,}084$mmHg

Giải : Áp dụng phương trình (22.22), ta có :

$$\lg\frac{3{,}084}{1{,}488} = \frac{\Delta H}{4{,}575}\left(\frac{1}{318} - \frac{1}{328}\right)$$

$$\Delta H = 15.100 \text{ cal/mol}$$

Ví dụ 2 : Nhiệt hóa hơi của nước ở 100°C là $\Delta H_{hh} = 539$ cal/mol. Tính áp suất hơi của nước ở 98°C, biết rằng ở 100°C áp suất hơi của nước là 760 mmHg

Giải : Theo phương trình (22.12) ta có :

$$\lg\frac{P_{100}}{P_{98}} = \lg\frac{760}{P_{98}}\,\frac{539}{4{,}575}\left(\frac{1}{371} - \frac{1}{373}\right)$$

Rút ra $\lg P_{98} = 2{,}8503$

Vậy $P_{98} = 708$ mmHg

Ví dụ 3 : Khối lượng riêng của bitmut (khối lượng nguyên tử = 209) ở nhiệt độ nóng chảy của nó (271°C) có giá trị $d_1 = 10{,}005$ và $d_r = 9637$ g/cm^3. Nhiệt hóa hơi của nó là 2600 cal/ng.t.g. Xác định nhiệt độ nóng chảy của bitmut ở áp suất 50 atm.

Giải : Theo phương trình (22.15), ta có :

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_l - V_r)}{\Delta H} = \frac{544\left(\frac{1}{10{,}005} - \frac{1}{9{,}677}\right)}{\frac{2600}{209}\cdot 41{,}3} = -0{,}004 \text{ K/atm}$$

Coi $\frac{dT}{dP} \approx \frac{\Delta T}{\Delta P}$, ta có

$$t_2 = t_1 + (P_2 - P_1)\frac{dT}{dP} = 271 + (50 - 1)(-0{,}004) = 270{,}8^oC$$

Một số quy luật về nhiệt hóa hơi. Nhiệt hóa hơi của các chất lỏng thay đổi theo nhiệt độ, giảm chậm khi nhiệt độ tăng trong khoảng nhiệt độ trung bình và giảm nhanh đến giá trị $\lambda = 0$ ở nhiệt độ tới hạn. Ví dụ đối với nước có sự phụ thuộc sau đây :

t^o :	0	20	50	100	200	300	350	370	374
$\frac{\lambda}{M}$ = L cal/g :	594,7	584,1	567,9	539,1	463,4	335,1	213	107	35,8

Ngoài ra nhiệt hóa hơi của nhiều chất lỏng liên quan một cách có quy luật với nhiệt độ sôi của chúng. Theo quy tắc Trouton (1884) thì biến thiên entropi khi hóa hơi 1 mol chất lỏng ở nhiệt độ sôi bình thường, có giá trị như sau :

$$\Delta S_{hh} = \frac{\Delta H_{hh}}{T_s} = 20 - 22 \text{ cal/mol.K} \qquad (22.27)$$

Quy tắc này không áp dụng được cho các chất lỏng tồn tại ở trạng thái liên hợp (chẳng hạn nước, amoniac, rượu...) và áp dụng gần đúng cho các hiđrocacbon và các dẫn xuất của chúng, các este cũng như nhiều hợp chất không phân cực khác (xem bảng 22.2)

Bảng 22.2

Biến thiên entanpi và entropi hóa hơi của một mol chất lỏng ở nhiệt độ sôi bình thường của chúng

Chất	$T_{sôi}$ (K)	$\overline{\Delta H}_{hh}$ (cal/mol)	$\overline{\Delta S}_{hh}$ (cal/mol.K)
Heli (He)	4,2	22	5,2
Hiđro (H_2)	20,4	216	10,6
Khí cacbonic (CO_2)	81,6	1414	17,3
Nitơ (N_2)	77,3	1362	18,0
Oxi (O_2)	90,1	1630	18,0
Natri (Na)	1155	23300	20,2
Cacbon sunfua (CS_2)	319	6490	20,4
Benzen (C_6H_6)	353	7479	21,2
Thủy ngân (Hg)	630	14200	22,6
Kẽm (Zn)	1180	27730	23,5
Kali clorua (KCl)	1690	40500	24,0
Nước (H_2O)	373	9700	26,0
Rượu etylic (C_2H_5OH)	351	9448	26,9

6. Quá trình chuyển hóa thù hình

Phương trình Clapeyron - Clausuis cũng áp dụng được cho các quá trình chuyển hóa thù hình thuộc chuyển pha loại I. Ví dụ, lưu huỳnh chuyển từ dạng tà phương sang đơn tà ở 95°C và 1atm, thiếc chuyển từ dạng trắng sang xám ở 19°C và 1 atm.

Sau đây ta nêu một ví dụ về việc ứng dụng thế đẳng áp G để xét điều kiện cân bằng và chuyển hóa giữa hai dạng thù hình của cacbon là than chì và kim cương. Ở điều kiện chuẩn (25°C, 1 atm), đối với cân bằng.

Than chì $\Leftrightarrow$ kim cương (22.28) người ta xác định được $\Delta H^o = 453{,}2$ cal/mol, $\Delta S^o = -0{,}778$ cal/mol.K, $\Delta V = -1{,}91$ cm^3/mol. Do đó

$$\Delta G^o_{298} = \Delta H^o_{298} - T\Delta S_{298} = 685 \text{ cal/mol.}$$

(Ở đây kí hiệu Δ chỉ kim cương – than chì).

Như vậy, trong điều kiện bình thường, quá trình chuyển than chì thành kim cương là không tự diễn biến ($\Delta G^o > 0$). Bằng lí thuyết nhiệt động ta có thể xác định được áp suất P_2 cần thiết để quá trình chuyển than chì thành kim cương trở nên có khả năng ở nhiệt độ 25°C. Theo hệ thức (19.27) ta có thể viết :

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V, \text{ hoặc } \Delta G_{p2} - \Delta G_{p1} = \Delta V\ (P_2 - P_1).$$

Nếu đặt $\Delta G_{p2} = 0$ thì

$$-\Delta G_{p1} = \Delta V\ (P_2 - P_1)$$

Do đó $$P_2 - P_1 = \frac{\Delta G_{p_1}}{\Delta V}$$

Thay $P_1 = 1$ atm, $\Delta V = -1{,}91\ cm^3/mol$, $\Delta G_{p1} = \Delta G_{298} = 685$ cal/mol.

Ta được : $$P_2 - 1 = \frac{685 cal/mol^{-1} \cdot 41{,}31 cm^3 \cdot atm}{1{,}91 cm^3 \cdot mol^{-1}} = 14815 atm$$

hoặc $$P_2 = 14816\ atm.$$

Như vậy, ở 25°C, cân bằng (22.28) tồn tại ở áp suất khoảng 15000 atm. Ở áp suất cao hơn quá trình chuyển than chì thành kim cương là tự diễn biến, mặc dầu với tốc độ rất chậm. Muốn tăng tốc độ phải tăng nhiệt độ và áp suất. Trong thực tế quá trình chuyển than chì thành kim cương được tiến hành khi có mặt chất xúc tác (Ni + Cr + ...) ở nhiệt độ trên 1500°C và áp suất cỡ 50.000 atm.

§23. CÁC ĐẶC TRƯNG NHIỆT ĐỘNG CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Trong phần này ta sẽ dựa vào thế đẳng áp để xét các đặc trưng nhiệt động của phản ứng hóa học.

1. Thế đẳng áp ΔG_T của phản ứng và công hữu ích cực đại.

Giả sử ta có phản ứng :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ... = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + ... \qquad (23.1)$$

Trong đó $A_1 A_2$, ... A'_1, A'_2, ... là các chất đầu và sản phẩm của phản ứng có thế đẳng áp mol tương ứng là $\overline{G}_1$, $\overline{G}_2$, ... $\overline{G'}_1$, $\overline{G'}_2$, ... ν_1, ν_2, ... ν'_1, ν'_2 ... là các hệ số tỉ lượng tương ứng. Biến thiên thế đẳng áp của phản ứng là :

$$(\nu'_1 \overline{G'}_1 + \nu'_2 \overline{G'}_2 + ...) - (\nu_1 \overline{G}_1 + \nu_2 \overline{G}_2 + ...) = G' - G = \Delta G_T \qquad (23.2)$$

Đại lượng ΔG_T được gọi là thế đẳng áp của phản ứng, đó là đặc trưng nhiệt động quan trọng nhất của phản ứng hóa học, nó xác định khả năng tự tiến hành của phản ứng : một phản ứng chỉ có khả năng xảy ra (tự tiến hành, tự diễn biến) trong điều kiện xác định nếu $\Delta G_T < 0$. Nếu $\Delta G_T > 0$ thì phản ứng là không được phép về mặt nhiệt động học, nghĩa là không thể tự xảy ra.

Như trên đã trình bày, độ giảm của thế đẳng áp bằng công hữu ích cực đại, nghĩa là bằng công do hệ sinh ra trong quá trình thuận nghịch trừ công giãn nở ở áp suất không đổi $P(V_2 - V_1)$. Trong trường hợp tổng quát, ở áp suất và nhiệt độ không đổi, có thể viết :

$$A'_T \leqslant -\Delta G_T \qquad (23.3)$$

nghĩa là công hữu ích bằng hay nhỏ hơn độ giảm của thế đẳng áp, trong đó dấu < viết cho quá trình không thuận nghịch, còn dấu = viết cho quá trình thuận nghịch.

Đối với một phản ứng oxi hóa - khử, công hữu ích điển hình là công chuyển điện tích hay gọi tắt là công điện. Chính vì vậy để xác định biến thiên ΔG_T của phản ứng oxi hóa - khử người ta thường tiến hành phản ứng đó trong pin ganvani trong điều kiện thuận nghịch, khi đó ta có.

$$A'_{T.max} = nFE = -\Delta G_T \qquad (23.4)$$

trong đó n - số electron tham gia phản ứng ôxi hóa khử, F - số Faraday ;
$F = 96487\ C.\ dlg^{-1} = 96487/4,184 = 23062\ cal.dlg^{-1}.V^{-1}$.

E - sức điện động của pin ganvani.

Trong chương IV, khi đề cập đến phương trình Gibbs - Helmholtz ta đã nêu một ví dụ về việc áp dụng hệ thức (23.4) để tính ΔG_T và các đại lượng nhiệt động khác của phản ứng hóa học. Hệ thức (23.4) còn có ý nghĩa : một phản ứng có thể xảy ra nếu nó có khả năng sinh công hữu ích ($E > 0$), điều này đòi hỏi $\Delta G_T < 0$.

Để có thể so sánh giá trị ΔG_T của các phản ứng khác nhau người ta cần quy ước các điều kiện chuẩn để xác định ΔG_T. Giá trị ΔG_T nhận được như vậy gọi là ΔG_T chuẩn.

2. *Thế đẳng áp chuẩn ΔG^o_T của phản ứng.* Người ta quy định các điều kiện chuẩn của phản ứng như sau. Nếu các chất tham gia phản ứng (chất đầu và sản phẩm) là chất khí thì chúng phải ở trạng thái chuẩn, nghĩa là mỗi chất phải ở trong bình riêng biệt, áp suất 1 atm, và coi như khí lí tưởng. Nếu là chất lỏng hoặc rắn thì chúng phải ở trạng thái bền nhất và dưới áp suất 1 atm.

Khi đó ở nhiệt độ T cho sẵn, hệ thức (23.2) có thể viết dưới dạng :

$$\nu'_1 G_1^{o'} + \nu'_2 G_2^{o'} + \ldots - \nu_1 G_1^o + \nu_2 G_2^o - \ldots = \Delta G_T^o \qquad (23.5)$$

Đại lượng ΔG^o_T là thế đẳng áp chuẩn (đọc là đen-ta G chuẩn ở nhiệt độ T), trong đó chỉ số 0 ở phía trên kí hiệu trạng thái chuẩn ứng với áp suất bằng 1 atm. Thế đẳng áp chuẩn phụ thuộc vào nhiệt độ. Người ta có thể chọn một nhiệt độ nào đó để so sánh các phản ứng. Thông thường người ta chọn 25°C hay 298,15K, trong trường hợp đó, thế đẳng áp chuẩn được ghi là ΔG^o_{298}.

3. *Thế đẳng áp hình thành các chất từ đơn chất $\Delta G^o_{ht,298}$.* Biểu thức (23.5) có thể dùng để định nghĩa nhưng không thể dùng để xác định giá trị ΔG^o_T, vì các giá trị G^o_i của các chất ở vế trái của phương trình không được biết. Tuy nhiên nếu thay các đại lượng G^o_i ở đây bằng thế đẳng áp hình thành $\Delta G^o_{ht,i}$ của chất i thì hệ thức (23.5) có thể viết :

$$\nu'_1 \Delta G^o_{ht.1} + \nu'_2 \Delta G^{o'}_{ht.2} + \ldots - \nu_1 \Delta G^o_{ht.1} - \nu_2 \Delta G^o_{ht.2} - \ldots = \Delta G^o_T \qquad (23.6)$$

Thế đẳng áp hình thành của một chất (gọi tắt là thế đẳng áp của một chất) được định nghĩa tương tự như nhiệt hình thành (ΔH_{ht}) đã nêu ở chương II, đó là biến thiên thế đẳng áp của phản ứng hình thành chất đó từ các đơn chất lấy ở trạng thái chuẩn (tức ở dạng thù hình và trạng thái tập hợp bền vững nhất của các nguyên tố tương ứng ở nhiệt độ cho sẵn, thông thường 25°C, và áp suất 1 atm). Như vậy đối với các nguyên tố ở trạng thái bền nhất thì $\Delta G^o_{ht} = 0$, đối với các trường hợp khác (hình thành hợp chất, nguyên tử hoặc ion) thì $\Delta G^o_{ht} \neq 0$. Các giá trị thế đẳng áp hình thành cũng như nhiệt hình thành các chất trong điều kiện chuẩn và entropi chuẩn có thể tìm thấy ở các bảng cho sẵn trong các sổ tay tra cứu về hóa lí. Một số giá trị đó được nêu ra ở bảng 23.1.

Bảng 23.1

Hiệu ứng nhiệt hình thành chuẩn, thế đẳng áp hình thành chuẩn từ đơn chất và entropi chuẩn của một số chất

Chất	$\Delta H^{o}_{ht,298}$ (kcal/mol)	$\Delta G^{o}_{ht,298}$ (kcal/mol)	ΔS^{o}_{298} (cal/K.mol)
Al (khí)	75,00	65,3	39,303
Al (rắn)	0,00	0,00	6,77
Al^{3+} (dung dịch nước)	1307,44	–	–
$AlBr_3$ (rắn)	– 125,8	– 120,7	44
$AlBr_3$ (dung dịch nước)	– 211,9	–	–
C (khí)	171,70	160,85	37,76
C (kim cương)	0,45	0,685	0,58
C (than chì)	0,00	0,00	1,36
CO_2 (khí)	– 94,05	– 94,26	51,06
CO (khí)	– 26,42	– 32,81	47,30
H_2 (khí)	0,00	0,00	31,21
D_2 (khí)	0,00	0,00	34,602
H (khí)	52,09	48,58	27,39
D (khí)	52,98	49,36	29,46
H_2O (khí)	– 57,80	– 54,64	45,11
H_2O (lỏng)	– 68,32	– 56,69	16,72
D_2O (khí)	– 59,56	– 56,07	47,38
D_2O (lỏng)	– 70,41	– 58,21	18,16
H_2O_2 (khí)	– 31,83	–	–
O_2 (khí)	0,00	0,00	49,093
O_3 (khí)	34,0	39,06	56,8
OH (dung dịch nước)	– 54,957	– 37,595	– 2,519
O (khí)	59,159	54,994	38,4689
OH (khí)	10,06	8,93	43,888
CH_4 (khí)	– 17,889	– 12,140	44,50
C_2H_2 (khí)	54,194	50,000	47,997
C_2H_4 (khí)	12,496	16,282	52,54
C_2H_6 (khí)	– 20,236	– 7,860	54,85
C_3H_6 (khí)	4,879	14,990	63,80
C_3H_8 (khí)	– 24,820	– 5,614	64,51
C_6H_6 (khí)	19,820	30,989	64,34
C_6H_{12} (khí xiclohexan)	– 29.43	7,59	71,28

Việc sử dụng các số liệu cho sẵn (bảng 23.1) để tính thế đẳng áp chuẩn ΔG^{o}_{298} của một phản ứng có thể thực hiện bằng hai cách.

Cách thứ nhất, ΔG^{o}_{298} của phản ứng được tính theo hệ thức :

$$\Delta G_{298} = \Delta H^{o}_{298} - 298{,}15 . \Delta S^{o}_{298} \qquad (23.7)$$

trong đó hiệu ứng nhiệt ΔH^{o}_{298} và biến thiên entropi ΔS^{o}_{298} của phản ứng được tính dựa vào các số liệu cho sẵn (bảng 32.1) và định luật Hess.

Cách thứ hai, giá trị ΔG^o_{298} của phản ứng định tính theo hệ thức (23.6), trong đó các giá trị $\Delta G^o_{ht,i}$ của chất i, có thể tra ở bảng hoặc tính toán dựa theo hệ thức tương tự 23.7, chỉ khác là các hiệu Δ ở đây là của phản ứng hình thành chất i. Sau đây là một ví dụ :

Ví dụ 1 : Tính ΔG^o_{298} của phản ứng :

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2 \qquad (23.8)$$

dựa vào các số liệu cho ở bảng 23.1.

Giải : Cách 1. Theo định luật Hess (hệ thức 7.48) hiệu ứng nhiệt của phản ứng (23.8) bằng :

$$\Delta H^o_{298} = 54194 + 2.17889 = 89972 \text{ cal/mol } C_2H_2$$

Tương tự như vậy, đối với biến thiên entropi của phản ứng này ta có :

$$\Delta S^o_{298} = 47,997 + 3.31,21 - 2.44,50 = 52,63 \text{ đ.v.e}$$

Vậy theo (23.7) ta có :

$$\Delta G^o_{298} = 89972 - 298,15 \,.\, 52,63 = 74280 \text{ cal/mol } C_2H_2.$$

Kết quả nhận được cho thấy trong điều kiện chuẩn phản ứng (23.8) không thể thực hiện được (không tự diễn biến), trong khi đó phản ứng ngược lại có khả năng xảy ra ($\Delta G^o_{298} = -74280$ cal/mol). Đó là lí do vì sao hỗn hợp axetilen và hiđro có khả năng nổ, đặc biệt ở áp suất cao.

Cách 2. Thay các giá trị $\Delta G^o_{ht,298}$ của C_2H_2, H_2 và CH_4 từ bảng 23.1 vào hệ thức (23.6) ta có :

$$\Delta G^o_{298} = 50000 - 2\ (-\ 12140) = 74280 \text{ cal/mol } C_2H_2.$$

Ta thấy kết quả tính theo hai cách trùng nhau.

4. Sự phụ thuộc thế đẳng áp của phản ứng vào nhiệt độ. Để tính thế đẳng áp chuẩn ở các nhiệt độ khác nhau cần biết sự phụ thuộc của nó vào nhiệt độ. Sự phụ thuộc này có thể tìm được xuất phát từ phương trình Gibbs Helmholtz :

$$\Delta G^o_T = \Delta H^o_T + \frac{Td(\Delta G^o)}{dT} \qquad (23.9)$$

hoặc sau khi chia cho T^2 ta được :

$$\frac{Td(\Delta G^o) - \Delta G^o_T dT}{T^2} = -\frac{\Delta H^o_T}{T^2} dT \qquad (23.10)$$

Vế trái của (23.10) là vi phân của phân số $\Delta G/T$, do đó

$$d\left(\frac{\Delta G^o}{T}\right) = -\frac{\Delta H^o_T}{T} dT \qquad (23.11)$$

Sau khi lấy tích phân ta được :

$$\Delta G^o_T = -\int \frac{\Delta H^o_T}{T^2} dT + JT \qquad (23.12)$$

trong đó J là hằng số tích phân. Để lấy tích phân trên cần sử dụng phương trình Kirchhoff (7.56) biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ, kết quả nhận được phương trình :

$$\Delta G_T^o = -T\int \frac{\Delta H_J + \int \Delta C_p^o dT}{T^2} dT + JT \qquad (23.13)$$

Tùy thuộc vào sự phụ thuộc của ΔC_p^o vào nhiệt độ có thể có 3 trường hợp sau đây :

a) Khi $\Delta C_p^o = 0$ (nhiệt dung của các chất đầu và sản phẩm phản ứng bằng nhau) ta có :

$$\Delta G_T^o = \Delta H_J + JT \qquad (23.14)$$

Nếu so sánh (23.14) với hệ thức $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ta thấy trong trường hợp này.

$$J = -\Delta S \qquad (23.15)$$

Hệ thức này cho thấy mức độ phụ thuộc của thế đẳng áp vào nhiệt độ được quyết định chủ yếu bởi biến thiên entropi của phản ứng.

b) Khi $\Delta C_p^o = const$, phương trình (23.13) trở thành :

$$\Delta G_T^o = \Delta H_J + \Delta C_p^o T\ln T + JT \qquad (23.16)$$

c) Khi $\Delta C_p^o \neq const$ ta phải biểu diễn sự phụ thuộc của C_p vào nhiệt độ.

Nếu hàm $C_p^o(T)$ được viết dưới dạng

$$C_{p,i}^o = a_i + b_i T + C_i T^2 + ... \qquad (23.17)$$

và do đó :

$$\Delta C_p^o = \Delta a + \Delta bT + \Delta CT^2 + ... \qquad (23.18)$$

thì trong trường hợp này phương trình (23.13) có dạng :

$$\Delta G_T^o = \Delta H_J - \Delta aT\ln T - \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \frac{1}{6}\Delta CT^3 - ... + JT \qquad (23.19)$$

nếu hàm $C_p^o(T)$ được viết dưới dạng :

$$C_{p\,i}^o = a_i + b_i T + C_i T^2 + C'_i T^{-2} \qquad (23.20)$$

và do đó :

$$\Delta C_p^o = \Delta a + \Delta bT + \Delta CT^2 + \Delta C'T^{-2} \qquad (23.21)$$

thì phương trình (23.13) sẽ có dạng :

$$\Delta G_T^o = \Delta H_J - \Delta aT\ln T - \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \frac{1}{6}\Delta CT^3 - \frac{1}{2}\Delta C'T^{-1} + JT \qquad (23.22)$$

Các hệ thức (23.14), (23.16), (23,19), (23.22) biểu thị các mức độ gần đúng khác nhau trong việc tính toán ΔG_T^o, hệ thức sau cho kết quả chính xác hơn hệ thức trước.

Ngoài ra việc lấy tích phân hệ thức (23.11) còn có thể tiến hành theo phương pháp Temkin-Schwartsman.

d) Phương pháp Temkin–Schwartsman. Lấy tích phân (23.11) trong giới hạn từ 298,15 đến TK, ta được :

$$\frac{\Delta G^o_T}{T} - \frac{\Delta G^o_{298}}{298,15} = -\int_{298.15}^{T} \frac{\Delta H^o_T}{T^2} dT = -\int_{298.15}^{T} \frac{\Delta H^o_{298} + \int_{298.15}^{T} \Delta C_p dT}{T^2} dT =$$

$$= -\int_{298.15}^{T} \frac{\Delta H^o_{298}}{T^2} dT - \int_{298.15}^{T} \frac{1}{T^2} \left(\int_{298.15}^{T} \Delta C^o_p dT \right) dT =$$

$$= \frac{\Delta H^o_{298}}{T} - \frac{\Delta H^o_{298}}{298,15} - \int_{298.15}^{T} \frac{dT}{T^2} \int_{298.15}^{T} (\Delta a + \Delta bT + \Delta CT^2 + \Delta C'T^{-2}) dT,$$

trong đó đã sử dụng hệ thức (23.21) đối với ΔC^o_p. Tiếp đó, thay giá trị ΔG^o_{298} trong biểu thức trên bởi hệ thức (23.7).

$$\Delta G^o_{298} = \Delta H^o_{298} - 298,15 \Delta S^o_{298} \qquad (23.7)$$

ta được :

$$\frac{\Delta G^o_T}{T} = \frac{\Delta H^o_{298}}{T} - \Delta S^o_{298} - \Delta a \int_{298.15}^{T} \frac{dT}{T^2} \int_{298.15}^{T} dT - \Delta b \int_{298.15}^{T} \frac{dT}{T^2} \int_{298.15}^{T} dT - \Delta C \int_{298.15}^{T} \frac{dT}{T^2} \int_{298.15}^{T} T^2 dT -$$

$$- \Delta C' \int_{298.15}^{T} \frac{dT}{T^2} \int_{298.15}^{T} T^{-2} dT \qquad (23.23)$$

Nếu kí hiệu 4 số hạng chứa tích phân trong biểu thức trên bằng các kí hiệu M_0, M_1, M_2 và M_{-2}, trong đó các chữ số ghi bên cạnh M là số mũ của T trong hệ thức (23.21), thì ta có thể viết :

$$\Delta G^o_T = \Delta H^o_{298} - T\Delta S^o_{298} - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta C M_2 + \Delta C' M_{-2}). \qquad (23.24)$$

Ưu điểm của phương pháp Temkin–Schwartsman (hệ thức (23.24)) ở chỗ nó cho phép tính được ΔG^o_T ở nhiệt độ bất kì, chỉ cần biết ΔH và ΔS của phản ứng ở 298K và các giá trị Δa, Δb, ΔC, $\Delta C'$ trong phương trình của nhiệt dung. Còn các tích phân M_0, M_1, M_2, M_{-2} được tính sẵn ở các nhiệt độ khác nhau và được cho ở bảng (xem phụ lục 3 ở cuối tập II).

Sau đây là một ví dụ tính ΔG^o_T.

Ví dụ 2 : Sử dụng các kết quả của ví dụ 1 tính ΔG^o_T của phản ứng (23.8) ở bốn nhiệt độ 500, 1000, 1500 và 2000K trong các trường hợp :

a) Biết nhiệt dung $C^o_{p,298}$ của ba chất có mặt trong phản ứng CH_4, C_2H_2 và H_2 tương ứng bằng 8,54 ; 10,50 và 6,89 cal/K. mol.

b) Biết sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ :

CH_4 : $C^o_p = 5,65 + 11,44 \cdot 10^{-3}T - 0,46.10^5 T^{-2}$ cal/mol.K

$$H_2 : C_p^o = 6,52 + 0,78 \cdot 10^{-3}T + 0,12.10^5T^{-2} \text{ cal/mol.K}$$

$$C_2H_2 : C_p^o = 12,13 + 3,84 \cdot 10^{-3}T - 2,46.10^5T^{-2} \text{ cal/mol.K}$$

c) Như câu b nhưng giải theo phương pháp Temkin - Schwartsman.

Giải :

a) Đối với phản ứng :

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2 \qquad (23.8)$$

$$\Delta C^o_{p.298} = 10,5 + 3.6,89 - 2.8,54 = 14,09 \text{ cal/mol.K}$$

Coi $\Delta C_p^o = \Delta C^o_{p,298} = \text{const}$, viết định luật Kichhoff ở dạng :

$$\Delta H_T^o = \Delta H_J + \Delta C_p^o T \qquad (23.25)$$

Cho T = 298,15K, biết $\Delta H^o_{298} = 89972$ cal/mol và $\Delta C_p^o = 14,09$ cal/mol.K, tính được :

$$\Delta H_J = 89972 - 14,09 \cdot 298,15 = 85771 \text{ cal/mol.}$$

Để tính ΔG_T^o, viết hệ thức (23.16) dưới dạng :

$$\Delta G_T^o = \Delta H_J - 2,303\ \Delta C_p^o T \lg T + JT \qquad (23.26)$$

Biết $\Delta G^o_{298} = 74280$ cal/mol, dựa vào hệ thức này tính được J :

$$J = \frac{74280 - 85771}{298,15} + 2,303 \cdot 14,09 \lg 298,15 = 41,750.$$

Biết J, tính được ΔG_T^o :

$$\Delta G_T^o = 85771 - 2,303 \cdot 14,09 T \lg T + 41,750T \text{ cal/mol } C_2H_2.$$

Kết quả tính ΔG_T^o ở bốn nhiệt độ ghi ở bảng 23.2.

b) Vì nhiệt dung của các chất được cho ở dạng

$$C_p^o = a + bT + C'T^{-2} \qquad (23.27)$$

do đó tính được $\Delta a = 20,39$, $\Delta b = -16,70.10^{-3}$, $\Delta C' = -1,18.10^5$ (ở đây C = 0, $\Delta C = 0$) trong trường hợp này phương trình Kirchhoff được biết như sau :

$$\Delta H_T^o = \Delta H + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \Delta C'T^{-1} \qquad (23.28)$$

Đối với nhiệt độ 298,15K ta có :

$$\Delta H^o_{298} = 89972 = \Delta H_J^o + 20,39 \cdot 298,15 - \frac{1}{2} \cdot 16,70 \cdot 10^{-3} (298,15)^2 + 1,18 \cdot 10^5 (218,15)^{-1}$$

Từ đó tính được $\Delta H_J = 84239$. Tiếp đó để tính J ta viết phương trình (23.22) cho nhiệt độ 298K.

$$\Delta G^o_{298} = 74280 = 84239 - 20,39.2,303.298,15 \lg 298,15 + 8,35.10^{-3} (298,15)^2 +$$

$$+ 0,59.10^5 (298,15)^{-1} + J \cdot 298,15$$

Từ đó tính được J = 79,637. Thay J vào phương trình (23.22) ta được :

$$\Delta G_T^o = 84239 - 46{,}958 lgT + 8{,}35.10^{-3}T^2 + 0{,}59.10^5 T^{-1} + 79{,}637T \qquad (23.29)$$

Kết quả tính ΔG_T^o ở bốn nhiệt độ ghi ở bảng (23.2)

c) Theo phương pháp Temkin - Schwartsman, để sử dụng hệ thức (23.24) trước hết ta tính ΔS_{298}^o. Ta có :

$$\Delta S_{298}^o = \frac{\Delta H_{298}^o - \Delta G_{298}}{298{,}15} = \frac{89972 - 74280}{298{,}15} = 52{,}63 \text{ cal } K^{-1}.mol^{-1}$$

Sau đó tra ở bảng (xem phụ lục 3) các giá trị M_o, M_1, M_2 ở các nhiệt độ khác nhau rồi thay vào hệ thức (23.24) để tính ΔG_T^o. Ví dụ ở nhiệt độ 500K ta có :

$$\Delta G_{500}^o = 89972 - 500.52{,}63 - 500(20{,}39 \;.\; 0{,}1133) -$$
$$- 16{,}70 \;.\; 0{,}0407 - 1{,}18 \;.\; 0{,}0916) = 62896 \text{ cal/mol}$$

Kết quả tính ΔG_T^o ở bốn nhiệt độ ghi ở bảng 23.2.

Bảng 23.2

Thế đẳng áp ΔG_T^o (kcal/mol C_2H_2) của phản ứng $2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$ ở các nhiệt độ khác nhau

T, K	Hệ thức (23.16)	Hệ thức (23.22)	Hệ thức (23.24)
298,15	74,280	74,280	74,280
500	62,857	62,894	62,896
1000	30,174	31,411	31,452
1500	- 6,195	- 1,194	- 1,010
2000	- 44,959	- 33,104	- 33,328

5. Thế đẳng áp - thước đo ái lực hóa học. Qua ví dụ trên ta rút ra nhận xét sau đây :

Ở vùng nhiệt độ thấp (dưới ∽ 1500K) phản ứng (23.8) không thể xảy ra vì $\Delta G_T^o > 0$, nhưng ở vùng nhiệt độ cao (trên ∽ 1500K) phản ứng lại tự xảy ra vì $\Delta G_T^o < 0$. Như vậy $\Delta G_T^o < 0$ là điều kiện để một phản ứng có khả năng tự diễn biến. Nói cách khác, giá trị âm của thế đẳng áp là thước đo của ái lực hóa học.

Khái niệm "ái lực hóa học" xuất hiện từ đầu thế kỉ XVIII dùng để chỉ khả năng mà chất này có thể phản ứng với chất kia. Tuy nhiên lúc đầu người ta hình dung chưa thật rõ bản chất của ái lực đó. Chẳng hạn Thomson (1853) và sau đó Berthelot (1867) đưa ra nguyên lí cho rằng thước đo của ái lực hóa học là lượng nhiệt tỏa ra trong phản ứng (nguyên lí Berthelot). Về sau Gibbs (1878), Helmholtz (1884) và Van't Hoff (1885) đưa ra quan niệm đúng đắn hơn, cho rằng thước đo của ái lực hóa học là công mà phản ứng có thể sản ra (công hữu ích cực đại).

Quan niệm trên đây về cơ bản là đúng, tuy nhiên trong nhiệt động học hiện đại người ta ít gắn ái lực hóa học với công hữu ích cực đại, mà gắn với thế đẳng áp ΔG_T^o của phản ứng. Sở dĩ như vậy, vì trong thực tế ít khi người ta đo được công đó (trừ trường hợp phản ứng có thể tiến hành trong nguyên tố ganvani một cách thuận nghịch. Trong lúc

đó đại lượng ΔG_T^o có thể xác định dễ dàng bằng tính toán như trong ví dụ trên. Điều quan trọng nữa là các phản ứng thường xảy ra không thuận nghịch, còn các hàm nhiệt động, trong đó có hàm G, không phụ thuộc vào tính thuận nghịch của quá trình, chỉ phụ thuộc vào hai trạng thái đầu và cuối. Chính vì vậy giá trị ΔG_T^o dùng làm thước đo ái lực hóa học là đúng đắn và thuận tiện nhất đối với phản ứng tiến hành ở nhiệt độ và áp suất không đổi.

Bây giờ ta phân tích vì sao nguyên lí Berthelot có ý nghĩa nhất định của nó. Theo hệ thức :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

dấu của ΔG phụ thuộc vào dấu và tương quan giữa ΔH và ΔS. Thông thường về giá trị tuyệt đối thì $|\Delta H| \gg |\Delta S|$. Vì vậy ở vùng nhiệt độ thấp ΔG phụ thuộc chủ yếu vào ΔH. Trong ví dụ trên, ở 298K ta có ΔG_{298}^o = 74280 cal/mol ; ΔH_{298}^o = 89972 cal/mol ; ΔS_{298}^o = 52,63 cal. $K^{-1}.mol^{-1}$; $-T\Delta S = -298 \cdot 15,63 = 16050$ cal.mol^{-1}. Rõ ràng ở đây mặc dầu $-T\Delta S < 0$ nhưng $\Delta G^o > 0$ và $\Delta H^o > 0$. Trong trường hợp này có thể xem nguyên lí Berthelot là gần đúng : phản ứng không thể xảy ra vì nó thu nhiệt.

Tuy nhiên ở nhiệt độ cao thì tích số $T\Delta S$ sẽ có giá trị đáng kể, nếu $\Delta S > 0$ thì $-T\Delta S$ sẽ là một đại lượng lớn mang dấu âm, nó sẽ quyết định dấu của ΔG. Chính vì vậy, phản ứng (23.8) $2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$ kèm theo sự tăng entropi, mặc dầu thu nhiệt nhưng ở nhiệt độ cao (trên 1500K) vẫn có thể xảy ra trái với nguyên lí Berthelot. Chính dựa vào tính toán này mà trong công nghiệp người ta có thể thực hiện phản ứng (23.8) để điều chế axetilen từ metan (khí tự nhiên) ở nhiệt độ cao tạo ra bằng hồ quang điện (crackinh điện).

Cần nhấn mạnh rằng các tính toán nhiệt động học chỉ cho phép kết luận về khả năng tự diễn biến của phản ứng, tức ái lực hóa học của các chất phản ứng, còn việc thực hiện khả năng đó trong thực tế, nghĩa là vấn đề tốc độ phản ứng, thì không thuộc phạm vi khảo sát của nhiệt động học. Một phản ứng có khả năng tự diễn biến ($\Delta G < 0$) có thể xảy ra vô cùng nhanh, như phản ứng nổ, hoặc vô cùng chậm, hoặc không xảy ra trong thực tế. Như vậy cần phân biệt khái niệm ái lực hóa học trong nhiệt động học và khái niệm khả năng phản ứng trong động hóa học. Khái niệm đầu chỉ khả năng tự diễn biến của phản ứng, khái niệm sau gắn với tốc độ phản ứng là đối tượng nghiên cứu của động hóa học.

6. Thế đẳng áp thu gọn. Trong số các đặc trưng nhiệt động của các chất được đưa ra ở các bảng số trong sổ tay tra cứu, bên cạnh các đại lượng ΔH_{298}^o , ΔG_{298}^o , S_{298}^o v.v... còn có thêm một đại lượng gọi là thế đẳng áp thu gọn, thường kí hiệu Φ hoặc Φ', được định nghĩa như sau :

$$\Phi = -\frac{G_T^o - H_o^o}{T} \qquad (23.30)$$

và

$$\Phi' = -G_T^o - \frac{H_{298}}{T} \qquad (23.31)$$

trong đó Φ được xác định trên cơ sở entropi ở 0K (H_o^o), còn ϕ' - trên cơ sở entanpi ở 298K (H_{298}^o). Những vấn đề này sẽ trình bày kĩ trong chương X (tập 2)

Đối với chất khí, hàm Φ có thể tính trực tiếp bằng phương pháp nhiệt động học thống kê trên cơ số các dữ kiện quang phổ, còn đối với chất rắn hàm Φ được tính qua các tích phân :

$$-\Phi = \frac{G_T^o - H_o^o}{T} = -\frac{1}{T}\int_o^T dT \int_o^T \frac{C_p^o}{T} dT \qquad (23.32)$$

và

$$-\Phi = \frac{G_T^o - H_o^o}{T} = -\int_o^T \frac{dT}{T^2} \int_o^T C_p^o dT \qquad (23.33)$$

trên cơ sở biết sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ đến gần nhiệt độ không tuyệt đối và sử dụng nguyên lí III của nhiệt động học.

Hàm Φ cũng có thể tính được nếu biết H_o^o và S_T^o. Thực vậy, từ hệ thức $G_T^o = H_T^o - TS_T^o$, nếu thêm vào hai vế $-H_o$ và sau đó chia hai vế cho T, ta nhận được :

$$-\Phi = \frac{G_T^o - H_o^o}{T} = \frac{H_T^o - H_o^o}{T} - S_T^o \qquad (23.34)$$

Đặc điểm của hàm Φ là phụ thuộc không mạnh vào nhiệt độ, do đó có thể đưa vào bảng giá trị Φ của một chất ở một số nhiệt độ khác nhau cách nhau 100° hoặc 500°. Giá trị thế đẳng áp thu gọn Φ và biến thiên entanpi chuẩn ở 0K (ΔH_o^o) của một số chất được đưa ra ở bảng 23.3. Dựa vào giá trị Φ ở một số nhiệt độ cho sẵn, ta có thể tìm được giá trị Φ ở nhiệt độ cần thiết bằng phương pháp nội suy hoặc ngoại suy. Biến thiên thế đẳng áp thu gọn của một phản ứng cũng được tính theo quy tắc thông thường, nghĩa là :

$$\Delta\Phi_{(\text{phản ứng})} = \sum\Phi_{(\text{sản phẩm})} - \sum\Phi_{(\text{các chất đầu})} \qquad (23.35)$$

Dễ hiểu là :

$$-\Delta\Phi_{(\text{ph.ứng})} = \Delta\left(\frac{G_T^o - H_o^o}{T}\right) = \frac{\Delta G_T^o}{T} - \frac{\Delta H_o^o}{T} \qquad (23.36)$$

hoặc có thể viết :

$$\Delta G_T^o = \Delta H_o^o - T\Delta\left(-\frac{G_T^o - H_o}{T}\right) \qquad (23.37)$$

Từ hệ thức (23.37) ta thấy thế đẳng áp của phản ứng có thể tính một cách dễ dàng nếu biết thế đẳng áp thu gọn của các chất tham gia phản ứng và hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở 0K (ΔH_o^o). Giá trị ΔH_o^o của phản ứng có thể tính theo định luật Hess dựa vào các giá trị ΔH_o^o hình thành của các chất tham gia phản ứng, thường cũng cho ở bảng, hoặc tính theo hệ thức (23.37) nếu đã biết ΔG_T^o ở một nhiệt độ cho sẵn. Sau đây là một ví dụ.

Bảng 23.3

Thế đẳng áp thu gọn $\left(-\frac{G_T^o - H_o^o}{T}\right)$, cal . mol^{-1} K^{-1} và biến thiên entanpi chuẩn ΔH_o^o, kcal, mol^{-1} ở 0K của graphit và một số khí

Chất	T,K							ΔH_o^o kcal
	298,15	400	600	800	1000	1200	1500	
C	0,5172	0,8245	1,477	2,138	2,771	3,365	4,181	0
Cl_2	45,951	48,148	51,297	53,614	55,453	56,979	58,870	0
H_2	24,423	26,422	29,203	31,186	32,738	34,012	35,590	0
N_2	38,817	40,861	43,688	45,711	47,306	48,629	50,284	0
O_2	42,081	44,104	46,964	49,044	50,697	52,079	53,810	0
S_2	47,242	49,379	52,437	54,688	56,479		59,823	0
CO	40,350	42,393	45,222	47,254	48,860	50,196	51,884	-27,18
CO_2	43,555	45,828	49,238	51,895	54,109	56,019	58,461	-93,949
COS	47,39	49,81	53,50	55,37	58,75	60,79	63,40	-22,2
CS_2	48,28	50,90	54,89	58,97	60,51	62,57	65,44	-3,6
HCl	37,734	39,771	42,588	44,597	46,171	47,472	49,096	-21,984
H_2O	37,172	39,508	42,768	45,131	47,018	48,605	50,622	-57,108
H_2S	41,174	43,53	46,83	49,27	51,24	52,92	55,06	-19,62
NH_3	37,989	40,380	43,826	46,450	48,634		53,033	
NO	42,985	45,141	48,100	50,214	51,878	53,259	54,979	21,579
SO_2	50,95	53,49	57,21	60,05	62,39	64,37	66,91	-85,86
SO_3	51,94	54,81	59,31	62,98	66,12	68,87		-22,7
CH_4	36,46	38,86	42,39	45,21	47,65	49,86	52,84	-15,96
C_2H_2	40,01	42,29	46,38	49,50	52,14		57,43	53,44
C_2H_4	44,05	46,7	50,8	54,4	57,5		64,2	14,51
C_2H_6	45,25	44,72	53,06	57,28	61,12		69,49	-16,48
C_3H_6	54,3	57,6	63,3	68,3	72,9		82,8	8,58
C_3H_8	52,83	56,62	63,13	69,00	74,44		86,3	-19,44
n-C_4H_{10}	58,54	63,56	72,16	79,93	87,12		102,65	-23,25
iso-C_4H_{10}	56,14	60,85	69,21	70,90	83,99		99,54	-24,52
n-C_5H_{12}	64,19	70,32	80,89	90,51	99,37		118,49	-27,03
iso-C_5H_{12}	64,70	70,40	80,63	90,12	98,87		118,01	-28,45
C_6H_6	52,98	56,75	63,81	70,42	76,66		90,60	
n-C_6H_{14}	69,86	77,12	89,69	101,15	111,68		134,40	-31,05

Ví dụ 3 : Tính thế đẳng áp ΔG_o^T của phản ứng (23.8) $2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$ ở 1000 và 1500K dựa theo thế đẳng áp thu gọn cho ở bảng 23.3.

Giải : Trước hết tính hiệu ứng nhiệt ΔH_o^o của phản ứng trên cơ sở biết ΔG_{298}^o = 74280 cal/mol trong ví dụ 1. Theo hệ thức (23.3). Thay T = 298,15K ta có :

$$\Delta H_o^o = \Delta G_{298}^o + 298,15 \,.\, \Delta \left(-\frac{G_T^o - H_o^o}{T}\right)_{T = 298,15} \qquad (23.38)$$

= 74280 + 298,15 (40,01 + 3.24,423 - 2.36,46) = 86310 cal/mol.

Thay ΔH_o^o vào hệ thức (23.37) ta tính ΔG_T^o ở 1000K :

$$\Delta G_{1000}^o = \Delta H_o^o - 1000\Delta\left(-\frac{G_T^o - H_o^o}{T}\right)_{T=1000} \qquad (23.39)$$

$$= 86310 - 1000\ (52,14 + 3.32,738 - 2.47,65) = 31256\text{cal/mol}.$$

Tương tự như vậy, ở 1500K ta tính được $\Delta G_{1500}^o = -2470\text{cal/mol}$.

Các giá trị nhận được nằm trung gian so với các giá trị ghi ở bảng 23.2. Qua ví dụ trên ta thấy việc sử dụng thế đẳng áp thu gọn rất tiện lợi và nhanh chóng đưa đến kết quả.

Bên cạnh hàm Φ người ta còn sử dụng hàm Φ' được định nghĩa theo biểu thức (23.31). Lí do chính đưa đến việc sử dụng hàm này là các giá trị hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở nhiệt độ chuẩn 298,15K (ΔH_{298}^o) thường có sẵn và chính xác hơn so với việc xác định ΔH_o^o ở 0K.

Cũng tương tự như hàm Φ, các giá trị Φ' của các chất khác nhau ở một số nhiệt độ được đưa ra ở các bảng. Tương tự (23.34) ta dễ dàng thu được hệ thức sau đây :

$$\Phi' = -\frac{G_T^o - H_{298}^o}{T} = -\frac{H_T^o - H_{298}^o}{T} + S_T^o \qquad (23.40)$$

còn giữa hai hàm Φ và Φ' có hệ thức :

$$\Phi' = \Phi + \frac{H_{298}^o - H_o^o}{T} \qquad (23.41)$$

Biết Φ' của các chất tham gia phản ứng và hiệu ứng nhiệt ở 298,15K ta dễ dàng tính được ΔG_T^o của phản ứng :

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta\left(-\frac{G_T^o - H_{298}^o}{T}\right) \qquad (23.42)$$

§ 24. CÁC ĐẶC TRƯNG NHIỆT ĐỘNG CỦA KHÍ THỰC

1. Các tính chất của khí thực. Sự sai lệch giữa khí thực và khí lí tưởng. Cho đến bây giờ, các hệ khí mà ta khảo sát được giả thiết là khí lí tưởng, nghĩa là các phân tử khí được xem như không có kích thước, không tương tác với nhau và tuân theo phương trình trạng thái :

$$PV = nRT \qquad (24.1)$$

đối với n mol khí. Đối với 1 mol khí (n = 1) ta luôn luôn có

$$P\overline{V} = RT \qquad (24.2)$$

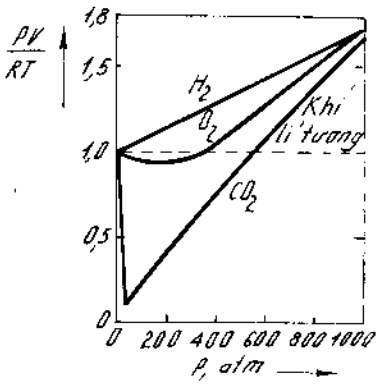
hoặc

$$\frac{P\overline{V}}{RT} = 1 \qquad (24.3)$$

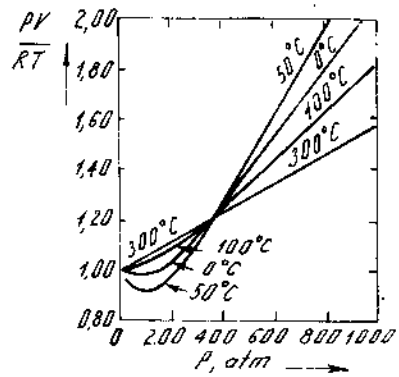
Vì không tương tác với nhau nên nội năng khí lí tưởng không phụ thuộc áp suất và thể tích mà chỉ phụ thuộc nhiệt độ. Do đó ở T = const ta có :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \text{ và } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad (24.4)$$

Các hệ thức (24.1) - (24.4) có thể xem là những đặc trưng cơ bản của khí lí tưởng.



Hình 24–1
Ảnh hưởng của áp suất cao đến thừa số nén z = PV/RT



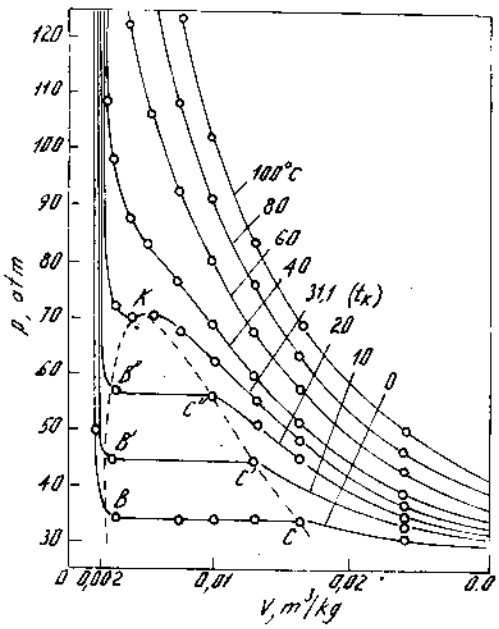
Hình 24–2
Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất phụ thuộc của thừa số nén vào áp suất đối với nitơ.

Tuy nhiên trong thực tế mọi khí đều có kích thước, có thể tích riêng và tương tác với nhau, nghĩa là không đáp ứng những giả thiết đã nêu, và do đó không tuân theo các hệ thức trên. Ta gọi đó là những khí thực. Mặc dầu vậy, việc đưa ra khái niệm khí lí tưởng không vì thế mà mất ý nghĩa, trái lại, đó là một phương pháp trừu tượng hóa khoa học, nó cho phép thông qua một trường hợp giới hạn để tìm ra mối liên hệ cơ bản nhất giữa các tính chất dưới dạng các hệ thức đơn giản nhất. Còn đối với khí thực, ta có thể hoặc khảo sát chúng trong những điều kiện rất gần với giả thiết lí tưởng, và do đó có thể áp dụng các hệ thức của khí lí tưởng với độ chính xác cho phép, hoặc khảo sát chúng trong những điều kiện thực, nhưng kể đến sự sai lệch của khí thực so với khí lí tưởng. Sau đây ta nêu một vài sự sai lệch đó.

a) Thừa số nén. Nếu biểu diễn sự phụ thuộc của PV/RT vào P ta sẽ được đồ thị 24.1. Tỉ số z = PV/RT được gọi là thừa số nén. Đối với khí lí tưởng đường biểu diễn nằm ngang theo đúng hệ thức (24.3), còn đối với các khí thực ta thu được các đường cong có cực tiểu, trong đó cực tiểu càng sâu nếu nhiệt độ càng thấp như được biểu diễn trên hình 24.2. Đối với các khí như hiđro hoặc heli giá trị cực tiểu của thừa số nén chỉ có thể quan sát được ở những nhiệt độ rất thấp.

Nguyên nhân của sự sai lệch của thừa số nén của khí thực so với khí lí tưởng có thể giải thích như sau. Ở vùng áp suất thấp, khí thực dễ nén hơn khí lí tưởng, nghĩa là khi tăng áp suất thì thể tích giảm nhanh hơn ($P\bar{V}/RT < 1$), vì sự hút nhau giữa các phân tử đã làm tăng thêm mức độ giảm thể tích. Trái lại, ở vùng áp suất cao, khí thực khó nén hơn khí lí tưởng, nghĩa là khi tăng áp suất thì thể tích giảm chậm hơn ($P\bar{V}/RT > 1$), vì phần thể tích riêng mà bản thân các phân tử chiếm đã trở nên đáng kể và bắt đầu cản trở sự chuyển động tự do của các phân tử.

b) Sự hóa lỏng khí và trạng thái tới hạn. Đã là khí lí tưởng thì không thể hóa lỏng vì giữa các phân tử không có tương tác, trong lúc đó mọi khí thực trong những điều kiện nhất định đều có thể hóa lỏng hay ngưng tụ. Về tính chất này, nếu đường biểu diễn P – V (đường đẳng nhiệt) đối với khí lí tưởng luôn luôn là đường hipecbon (PV = const) thì đối với khí thực (lấy ví dụ khí CO_2) các đường đẳng nhiệt có hình dạng như được biểu diễn trên đồ thị 24.3. Ta hãy theo dõi và giải thích một đường đẳng nhiệt, ví dụ ở 0°C. Trong vùng áp thấp, khi bị nén thể tích khí giảm nhanh. Tại điểm C áp suất hơi đạt giá trị bão hòa, nếu tiếp tục nén thì một phần hơi sẽ hóa lỏng, áp suất hơi giữ nguyên



Hình 24.3
Các đường đẳng nhiệt V – P của CO_2 theo các dữ kiện thực nghiệm.

giá trị bão hòa, còn thể tích giảm từ C đến B. Tại B toàn bộ hơi đã biến thành lỏng, sau đó đường đẳng nhiệt hầu như thẳng đứng, vì sự nén chất lỏng đòi hỏi một lực rất lớn. Các đường đẳng nhiệt ở 10^0, 20^0C cũng có dạng tương tự. Điều đặc biệt là nhiệt độ càng cao thì các đoạn nằm ngang BC, B'C', ... càng thu ngắn lại và cuối cùng chỉ còn một điểm K.

Điểm *K* được gọi là *điểm tới hạn.*

Nếu nối các điểm... C, C' ... K...B', B... ta thu được một vùng giới hạn bởi đường chấm chấm trên hình vẽ, vùng này là vùng dị thể gồm pha lỏng và pha hơi bão hòa ở các nhiệt độ thấp hơn điểm K. Phía phải của vùng này và của đường đẳng nhiệt đi qua K là vùng đồng thể chỉ gồm pha hơi. Phía trái của vùng này và của đường đẳng nhiệt đi qua K là vùng đồng thể chỉ gồm pha lỏng.

Nếu tiếp tục nâng cao nhiệt độ ta sẽ thu được các đường đẳng nhiệt có dạng gần hipecbon nghĩa là không có giai đoạn hóa lỏng. Như vậy có thể định nghĩa điểm hay trạng thái tới hạn là một điểm trên đường đẳng nhiệt P – V ứng với nhiệt độ mà nếu cao hơn thì hơi không thể hóa lỏng ở bất kì áp suất nào, còn nếu thấp hơn thì thu được vùng dị thể. Điểm tới hạn được đặc trưng bởi 3 thông số T_k – nhiệt độ tới hạn, P_k – áp suất tới hạn và V_k – thể tích tới hạn. Các thông số tới hạn của một số chất được đưa ra ở bảng 24.1.

2. Các phương trình trạng thái của khí thực. Phương trình gắn liền 3 thông số cơ bản P, V, T của một hệ khí được gọi là phương trình trạng thái. Đối với khí lí tưởng đó là phương trình (24.1) hoặc (24.2). Đối với khí thực có nhiều phương trình được đề xuất. Ở đây ta sẽ xét một vài phương trình thường gặp.

a) Phương trình Van der Waals. Đây là một trong những phương trình trạng thái khí thực được đề xuất sớm nhất (1871) và có dạng tương đối đơn giản. Đối với 1 *mol* khí phương trình có dạng :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(\overline{V} - b) = RT \qquad (24.5)$$

Đối với n mol khí phương trình có dạng :

$$\left(P + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad (24.6)$$

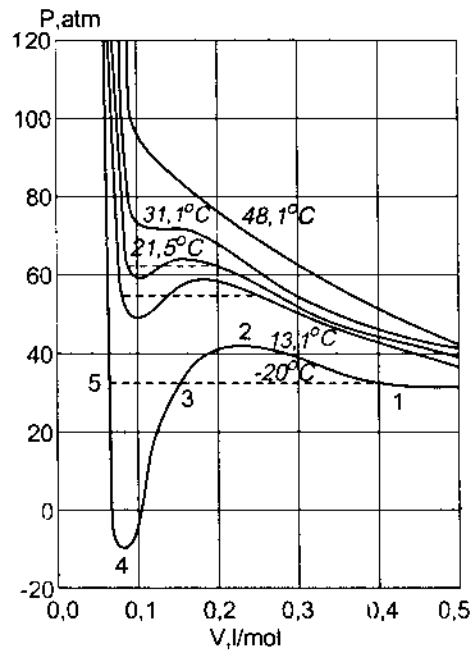
Trong phương trình (24.5) số hạng bổ sung thứ nhất a/V^2 được gọi là áp suất nội, nó biểu thị sức hút giữa các phân tử. Vì lực hút giảm nhanh theo khoảng cách giữa các phân tử (tỉ lệ với r^{-6}) do đó tỉ lệ với V^{-2}, a là hệ số tỉ lệ đặc trưng cho khả năng tương tác giữa các phân tử. Việc cộng thêm áp suất nội vào áp suất P đo được phản ánh đúng hơn áp suất thực mà các phân tử khí phải chịu. Số hạng bổ sung thứ hai b liên quan đến thể tích riêng của bản thân các phân tử, hiệu V – b phản ánh đúng hơn phần không gian mà các phân tử có thể chuyển động tự do, b có giá trị gấp khoảng 4 lần thể tích riêng của các phân tử. Theo ý nghĩa trên thì hai đại lượng a và b không phụ thuộc nhiệt độ hoặc áp suất, vì vậy chúng được gọi là các hằng số của phương trình

Van der Waals. Tuy nhiên do tính chất gần đúng của phương trình này a và b không hoàn toàn giữ nguyên giá trị, trong đó a thay đổi ít nhiều với nhiệt độ, còn b - với thể tích. Ở thể tích bé (áp suất cao, nhiệt độ thấp) các số hạng bổ sung a/V và b có vai trò đáng kể làm cho khí thực khác biệt rõ rệt với khí lí tưởng. Ngược lại ở thể tích lớn (áp suất thấp, nhiệt độ cao) các số hạng đó trở nên ít có ý nghĩa. Trong trường hợp giới hạn khi các số hạng đó có thể bỏ qua thì phương trình (24.5) chuyển thành phương trình khí lí tưởng (24.2).

Nhân hai thừa số trong dấu ngoặc ở vế trái của (24.5) với nhau và chia tất cả cho P, sau vài biến đổi ta dễ dàng nhận được phương trình :

$$\bar{V}^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)\bar{V}^2 + \frac{a}{P}\bar{V} - \frac{ab}{P} = 0 \qquad (24.7)$$

Ở các nhiệt độ $T < T_k$ phương trình bậc ba này đối với $\bar{V}$ có 3 nghiệm, nghĩa là ứng với mỗi giá trị của P có 3 giá trị của $\bar{V}$. Đồ thị biểu diễn phương trình (24.7) có dạng các đường cong hình sóng ví dụ đối với khí cacbonic ở - 20°C ta thu được đường cong 12345 như được vẽ trên hình 24.4.



Hình 24-4. Các đường đẳng nhiệt P-V của CO_2 xây dựng theo phương trình (24.7) với các hằng số a = 3,591 atm/mol², b = 0,0427l/mol.

Trong thực tế, thay cho đường cong 12345 ta chỉ nhận được đoạn thẳng 135, đó chính là các đoạn nằm ngang BC, B'C'... trên hình 24.3. Như vậy trong ba nghiệm có hai nghiệm thực (điểm 1 và 5) còn một nghiệm ảo (điểm 3). Sở dĩ quá trình nén khí đẳng nhiệt không đi theo đường cong 12345, mà đi theo đường thẳng 135, vì đoạn đường 123 ứng với trạng thái hơi quá bão hòa không bền, cũng như đoạn 543 ứng với trạng thái lỏng "quá giãn nở" cũng không bền. Nếu bằng thực nghiệm người ta còn có thể thực hiện một phần các đoạn 12 hoặc 54 trong những điều kiện đặc biệt, thì đoạn 432 hoàn toàn không có ý nghĩa vật lí, vì nó ứng với sự đồng biến giữa áp suất và thể tích. Do đó thể tích ứng với điểm 3 phải là nghiệm ảo.

Các hằng số trong phương trình Van der Waals có thể tính được dựa vào các thông số tới hạn. Như ta thấy từ hình 24.3, điểm K là điểm uốn của đường đẳng nhiệt ứng với nhiệt độ tới hạn, do đó :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_{T_k} = 0 \text{ và } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2}\right)_{T_k} = 0 \qquad (24.8)$$

Phương trình (24.5) tại nhiệt độ tới hạn có thể viết :

$$P = \frac{RT_k}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \qquad (24.9)$$

Lấy vi phân theo $\bar{V}$ ta có :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_{T_k} = \frac{-RT_k}{(\bar{V} - b)^2} + \frac{2a}{\bar{V}^3} \qquad (24.10)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2}\right)_{T_k} = \frac{2RT_k}{(\bar{V} - b)^3} - \frac{6a}{\bar{V}^4} \qquad (24.11)$$

Tại điểm tới hạn cả hai đạo hàm đều triệt tiêu, còn $\overline{V}$ và P nhận giá trị $\overline{V}_k$ và P_k.

Giải hệ ba phương trình (24.9) - (24.11) ta nhận được :

$$a = 3P_k\overline{V}_k^2,\ b = \frac{\overline{V}_k}{3},\ R = \frac{8P_k\overline{V}_k}{3T_k} \qquad (24.12)$$

Biểu diễn các thông số tới hạn qua các hằng số a và b ta được :

$$\overline{V}_k = 3b,\ P_k = \frac{a}{27b^2},\ T_k = \frac{8a}{27bR} \qquad (24.13)$$

Các thông số tới hạn và các hằng số của phương trình Van der Waals của một số chất được đưa ra ở bảng 24.1. Trong bảng này cũng đưa ra giá trị P_kV_k/RT là thừa số nén tại điểm tới hạn. Nếu khí là lí tưởng thừa số nén bằng 1, nếu khí tuân theo đúng phương trình Van der Waals, thừa số nén tính từ hệ thức (24.12) phải bằng 3/8 = 0,375. Số liệu thực nghiệm nêu ra ở bảng 24.1 cho thấy thừa số nén của các khí ở điểm tới hạn nhỏ hơn hoặc xấp xỉ bằng 0,3. Phân tử càng phức tạp hoặc càng phân cực thì càng sai lệch nhiều so với khí lí tưởng.

b) Phương trình thu gọn và nguyên lí các trạng thái tương ứng. Nếu ký hiệu :

$$\frac{T}{T_k} = \tau,\ \frac{P}{P_k} = \pi,\ \frac{\overline{V}}{\overline{V}_k} = \varphi \qquad (24.14)$$

thì dựa vào các hệ thức (24.12) ta có thể viết phương trình Van der Waals (24.5) dưới dạng thu gọn như sau :

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau \qquad (24.15)$$

Bảng 24-1.

Các thông số tới hạn T_k, P_k, V_k, các hằng số a và b trong phương trình Van der Waals của một số chất

Khí	T_k, K	P_k, atm	V_k, $\frac{l}{mol}$	$P_k\overline{V}_k/RT_k$	a, $\frac{l^2.atm}{mol^2}$	b, $\frac{l}{mol}$
H_2	33,3	12,8	0,0650	0,304	0,2444	0,02661
He	5,3	2,26	0,0578	0,300	0,03412	0,02370
N_2	126,1	33,5	0,0901	0,292	1,390	0,03913
CO	133,1	34,5	0,0931	0,294	1,460	0,0396
O_2	154,4	49,7	0,0744	0,292	1,360	0,03183
CH_4	190,7	45,8	0,0990	0,290	2,253	0,04278
CO_2	304,2	72,8	0,0942	0,274	3,592	0,04267
C_2H_6	305,5	48,2	0,139	0,267	5,489	0,06380
C_3H_8	370,0	42,1	0,195	0,270	8,664	0,08445
n - C_4H_{10}	426	36	0,250	0,257	14,47	0,1226
iso - C_4H_{10}	407	37	0,250	0,276	12,87	0,1142
n - C_6H_{14}	507,9	29,6	0,367	0,26	24,5	0,1740
C_6H_6	561,6	47,9	0,256	0,265	18,5	0,1185
SO_2	430,6	77,8	0,122	0,268	6,77	0,0568
SO_3	491,3	83,8	0,126	0,261	8,18	0,0601
H_2O	647,3	217,7	0,0566	0,232	5,464	0,03049
NH_3	405,5	112,2	0,0720	0,243	4,20	0,0374

Các đại lượng τ, π và φ được gọi là nhiệt độ, áp suất và thể tích thu gọn, còn phương trình (24.15) được gọi là phương trình Van der Waals thu gọn. Phương trình này không chứa rõ ràng các hằng số đặc trưng cho các chất cá biệt, do đó nó là chung cho mọi chất, có nghĩa là đối với các chất khác nhau, nếu nhiệt độ thu gọn và áp suất thu gọn như nhau thì thể tích thu gọn cũng phải như nhau.

Suy rộng ra, nếu một tính chất f nào đó của các khí đã biết được biểu diễn qua hai trong ba thông số thu gọn, ví dụ π và τ, thì đường biểu diễn $f(\pi, \tau)$ là chung cho mọi chất, do đó nếu biết π và τ của một chất ta dễ dàng suy ra tính chất f của nó. Kết luận rằng nếu hai thông số thu gọn như nhau thì mọi tính chất phụ thuộc hai thông số đó cũng phải như nhau được gọi là *nguyên lý các trạng thái tương ứng*. Dựa vào nguyên lý này người ta xây dựng các biểu đồ về sự phụ thuộc của thừa số nén $Z = P\bar{V}/RT$, hệ số hoạt độ γ, entanpi, nhiệt dung, entropi của các khí, vào áp suất thu gọn và nhiệt độ thu gọn dưới dạng các đường biểu diễn :

$$Z = Z(\pi, \tau)$$

$$\gamma = \gamma(\pi, \tau) \qquad (24.16)$$

$$\frac{H^o - H}{T_k} = f(\pi, \tau)$$

$$C_p - C_p^o = f(\pi, \tau)$$

... .

Nguyên lí các trạng thái tương ứng cũng mang tính chất gần đúng như bản thân các phương trình trạng thái. Tuy vậy nó cho phép tính toán một cách nhanh chóng các tính chất của khí thực ở áp suất cao, với sai số thường không quá 3 - 5%, còn đối với các chất có tính chất gần nhau, ví dụ các chất trong một dãy đồng đẳng hoặc các chất có nhiệt độ sôi gần nhau, thì sai số bé hơn nhiều.

Để minh họa, trên hình 24.5 biểu diễn sự phụ thuộc của thừa số nén $Z = P\bar{V}/RT$ phụ thuộc vào áp suất và nhiệt độ thu gọn, $Z = Z(\pi, \tau)$. Về cách sử dụng biểu đồ xem ví dụ sau đây :

Ví dụ : Dựa vào giản đồ 24.5 xác định thể tích của 1 mol oxi ở - 88°C và 44,7 atm. Nhiệt độ và áp suất tới hạn xem ở bảng 24.1.

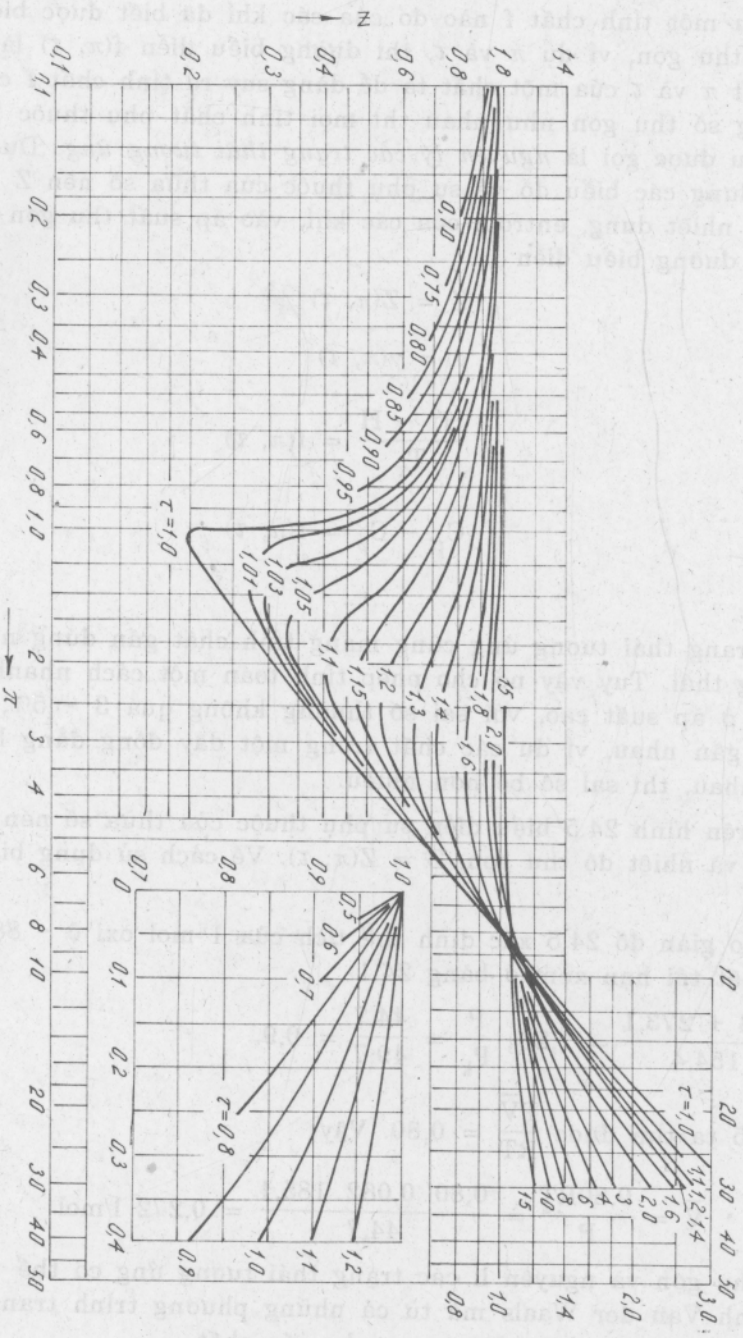
Giải. $\frac{T}{T_k} = \frac{-88 + 273,1}{154,4} = 1,20$; $\frac{P}{P_k} = \frac{44,7}{49,7} = 0,9$.

Từ giản đồ 24.5 ta tìm được $\frac{P\bar{V}}{RT} = 0,80$. Vậy

$$\bar{V} = \frac{0,80RT}{P} = \frac{0,80 \cdot 0,082 \cdot 185,1}{44,7} = 0,272 \text{ l/mol}$$

Phương trình thu gọn và nguyên lí các trạng thái tương ứng có thể nhận được không chỉ từ phương trình Van der Waals mà từ cả những phương trình trạng thái khác chứa không quá hai hằng số riêng biệt đặc trưng cho các chất.

c) Các phương trình trạng thái khác. Hiện nay được biết có đến hơn 150 phương trình trạng thái, một số ít được thiết lập trên cơ sở lí thuyết, còn phần lớn dựa trên sự mô tả toán học các kết quả thực nghiệm. Mỗi phương trình thường chỉ thích hợp đối với một số khí và trong một vùng điều kiện nhất định. Ví dụ phương trình Van der Waals không thích hợp đối với vùng áp suất cao.



Hình 24-5

Sự phụ thuộc của thừa số nén Z = PV/RT, vào áp suất thu gọn π và nhiệt độ thu gọn τ.

Phương trình càng chính xác thì gặp phải nhược điểm là càng phức tạp vì chứa nhiều hằng số riêng. Về mặt này đáng lưu ý là phương trình Bitti Bridgemen (1927), ngoài hằng số khi R còn có 5 hằng số thực nghiệm A, B, a, b, c :

$$P\bar{V}^2 = RT\left[\bar{V} + B_o\left(1 - \frac{b}{\bar{V}}\right)\right]\left[1 - \frac{c}{\bar{V}T^3} - A_o\left(1 - \frac{a}{\bar{V}}\right)\right] \qquad (24.17)$$

hoặc có thể viết dưới dạng :

$$P = \frac{RT}{\bar{V}} + \frac{\beta}{\bar{V}^2} + \frac{\gamma}{\bar{V}^3} + \frac{\delta}{\bar{V}^4} \qquad (24.18)$$

Với $\beta = RTB_o - A_o - \frac{RC}{T^2}$, $\gamma = -RTB_ob + A_oa - \frac{RB_oC}{T^2}$, $\delta = \frac{RB_obc}{T^2}$.

Phương trình (24.17) mô tả khá tốt thừa số nén và do đó cho phép tính gần đúng các giá trị P–V–T trong một khoảng biến thiên rộng về áp suất và nhiệt độ.

Hiện nay phương trình có độ chính xác cao và được sử dụng rộng rãi, đặc biệt trong nghiên cứu lí thuyết, là phương trình với các hệ số virien do Cammerling – Onnes thiết lập (1901) trên cơ sở cơ học thống kê :

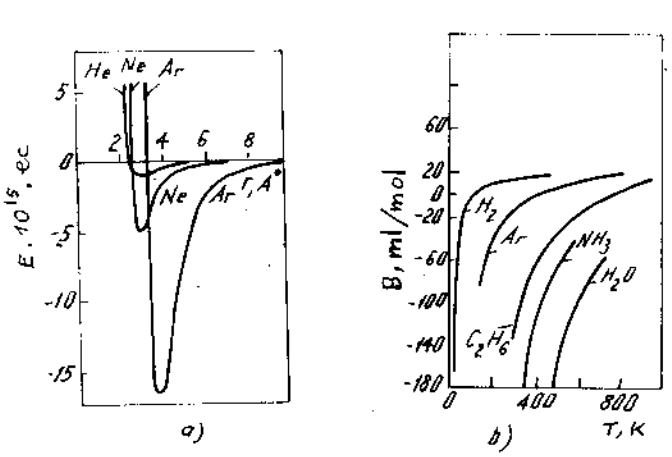
$$P\bar{V} = RT + b(T)P + C(T)P^2 + \ldots \qquad (24.19)$$

hoặc có thể viết dưới dạng :

$$P\bar{V} = RT\left[1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \ldots\right] \qquad (24.20)$$

Các hệ số b, c... hoặc B, C... phụ thuộc nhiệt độ được gọi là các hệ số virien thứ hai, thứ ba... Hệ số virien thứ nhất theo phương trình (24.20) bằng 1. Dựa vào cơ học thống kê có thể chứng minh được rằng hệ số virien thứ hai phản ánh lực tương tác giữa hai phân tử, hệ số virien thứ ba – tương tác giữa ba phân tử (Theo tiếng La Tinh vis (vires) có nghĩa là lực, từ đó có tên gọi hệ số virien).

Trong vùng áp suất thấp, khi có thể giới hạn bởi tương tác lưỡng phân tử phương trình (24.20) trở thành :



Hình 24–6

Sự phụ thuộc của năng lượng tương tác giữa hai nguyên tử vào khoảng cách r giữa chúng (a) và sự phụ thuộc của hệ số virien thứ hai của một số khí vào nhiệt độ (b).

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\bar{T}} \qquad (24.21)$$

Phương trình này được gọi là phương trình với hệ số virien thứ hai. Sự phụ thuộc của năng lượng tương tác giữa hai nguyên tử vào khoảng cách r giữa chúng và sự phụ thuộc của hệ số virien thứ hai của một số khí vào nhiệt độ được trình bày trên hình 24.6.

3. Các hàm nhiệt động của khí thực

a) Trường hợp khí lí tưởng. Như đã nói, nội năng khí lí tưởng không phụ thuộc áp suất và thể tích,

$$(\partial U/\partial P)_T = (\partial U/\partial V)_T = 0 \qquad (24.4)$$

Từ định nghĩa của nhiệt dung ta có :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = C_v \tag{24.22}$$

Lấy tích phân của biểu thức này từ 0 đến T ta có :

$$U = U_o + \int_o^T C_v dT \tag{24.23}$$

Tương tự như vậy, đối với entanpi ta có :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \tag{24.24}$$

và

$$H = H_o + \int_o^T C_p dT \tag{24.25}$$

Đối với entropi của 1 mol khí lí tưởng, ở chương III ta đã chứng minh được hệ thức (16.5). Ở nhiệt độ không đổi ta có thể viết :

$$\Delta\bar{S} = \bar{S}_2 - \bar{S}_1 = R\ln\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} = R\ln\frac{P_1}{P_2} \tag{24.26}$$

hoặc

$$\bar{S} = \text{const} + R\ln\bar{V} = \text{const}' - R\ln P \tag{24.27}$$

Đối với thế đẳng tích, ta có $\bar{F} = \bar{U} - T\bar{S}$. Thay giá trị của $\bar{S}$ từ (24.27) vào đây và lưu ý rằng U không phụ thuộc thể tích, ta thu được biểu thức đối với 1 mol khí :

$$\bar{F} = \bar{F}(T) - RT\ln\bar{V} \tag{24.28}$$

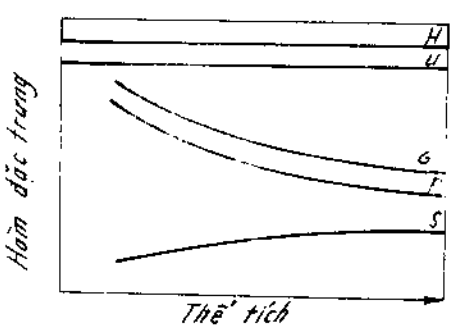
Tương tự như vậy, đối với thế đẳng áp ta có $\bar{G} = \bar{H} - T\bar{S}$, và

$$\bar{G} = \bar{G}(T) + RT\ln P \tag{24.29}$$

Khi nghiên cứu hỗn hợp khí lí tưởng, ta có thể viết biểu thức tương tự cho 1 mol cấu tử i trong hỗn hợp, nghĩa là :

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i(T) + RT\ln P_i \tag{24.30}$$

trong đó P_i là áp suất riêng phần, còn $\bar{G}_i$ - thế đẳng áp mol riêng phần của cấu tử i. Sự phụ thuộc của các hàm nhiệt động U, H, F, G, S của khí lí tưởng vào thể tích ở nhiệt độ không đổi được biểu diễn trên hình 24.7.



Hình 24-7.
Sự phụ thuộc của các hàm đặc trưng vào thể tích của khí lí tưởng ở nhiệt độ không đổi.

b) Trường hợp khí thực, hoạt áp. Các hệ thức (24.26) - (24.30) chỉ áp dụng đối với khí lí tưởng, các hệ thức này có dạng đơn giản vì trong quá trình thiết lập chúng ta đã sử dụng hệ thức (24.4) và phương trình trạng thái khí lí tưởng $P\bar{V} = RT$. Khi chuyển qua khí thực, việc sử dụng các phương trình trạng thái của khí thực không tránh khỏi làm cho các hệ thức nhận được có dạng phức tạp.

Chẳng hạn, đối với các khí nói chung ta luôn luôn có hệ thức $(\partial G/\partial P)_T = V$ (xem 19.27)

do đó
$$\Delta G_T = \int_1^2 V dP \tag{24.31}$$

Để lấy tích phân này cần biết hàm phụ thuộc giữa V và P. Đối với khí lí tưởng, thay V = RT/P, ta dễ dàng tìm được biến thiên thế đẳng áp trong quá trình đẳng nhiệt.

$$\Delta G_T = RT\ln\frac{P_2}{P_1} \tag{24.32}$$

Đối với khí thực, việc lấy tích phân (24.31) về nguyên tắc là có thể được nhưng trong thực tế gặp nhiều khó khăn, vì các phương trình trạng thái biểu diễn mối quan hệ giữa 3 thông số P–V–T của khí thực nói chung là gần đúng và có dạng phức tạp.

Để tránh con đường giải tích, Lewis đã đề ra một phương pháp khác. Nội dung của phương pháp này là giữ nguyên dạng của các biểu thức nhiệt động viết cho khí lí tưởng, nhưng để áp dụng được cho khí thực thì phải thay áp suất P đo được bằng một đại lượng f gọi là hoạt áp. Ví dụ đối với khí thực, hệ thức (24.32) sẽ được viết dưới dạng :

$$\Delta G_T = RT\ln\frac{f_2}{f_1} \tag{24.33}$$

Từ hệ thức này ta có thể viết :

$$dG_T = RTd\ln f \tag{24.34}$$

hoặc
$$G = G(T) + RT\ln f \tag{24.35}$$

Kết hợp (24.35) với hệ thức $(19.27)(\partial G/\partial P)_T = V)$ áp dụng cho mọi khí, ta dễ dàng rút ra :

$$\frac{\partial \ln f}{\partial P} = \frac{V}{RT} \tag{24.36}$$

hoặc
$$RT\ln\frac{f_2}{f_1} = \int_1^2 V dP \tag{24.37}$$

Kết quả tính toán cho thấy ở áp suất cao và nhiệt độ thấp hoạt áp và áp suất khác nhau xa về đại lượng. Ví dụ ở 0°C và P = 1200 atm f(CO) = 2663 atm ; ở 0°C và P = 1000 atm $f(NH_3)$ = 204 atm ; ở – 75°C và P = 6000 atm $f(N_2) = 2.10^6$ atm. Như vậy có thể xem hoạt áp của khí thực như áp suất hiệu dụng, mà khi thay thế áp suất thực thì cho phép biểu diễn các tính chất nhiệt động của khí thực giống như khí lí tưởng.

Từ hệ thức (24.33) ta thấy nếu nhận f_1 và f_2 với một thừa số chung nào đó thì giá trị ΔG_T vẫn không thay đổi, có nghĩa là nếu chỉ xuất phát từ hệ thức (24.33) để xác định hoạt áp thì không thu được giá trị đơn trị. Vì vậy người ta đưa thêm điều kiện :

$$\lim_{P\to 0}\left(\frac{f}{P}\right) = 1 \tag{24.38}$$

có nghĩa là khi $P \to 0$ thì $f = P$.

Đại lượng.
$$\gamma = \frac{f}{P} \tag{24.39}$$

đặc trưng cho độ sai lệch của khí thực so với khí lí tưởng được gọi là *hệ số hoạt độ* (còn gọi hệ số hoạt áp, hệ số thoát độ).

Việc đưa ra khái niệm hoạt áp là một biện pháp hình thức, vì bản thân khái niệm này không có ý nghĩa vật lí rõ rệt. Tuy nhiên việc áp dụng phương pháp này cho phép tránh được con đường giải tích khi mô tả tính chất nhiệt động của các khí thực. Thay vào đó là việc xác định sự phụ thuộc của hoạt áp vào áp suất, công việc ít khó khăn hơn và có thể dựa vào thực nghiệm.

Trạng thái chuẩn.

Chất khí. Vì giá trị tuyệt đối của thế đẳng áp không được biết, do đó dựa vào (24.33) ta cũng không xác định được giá trị tuyệt đối của hoạt áp (trừ trường hợp khí lí tưởng thì f = P). Vì vậy cần đưa ra trạng thái chuẩn và quy ước đối với trạng thái đó thì $f = f^{\circ} = 1$.

Về nguyên tắc có thể chọn trạng thái ứng với áp suất vô cùng nhỏ P^* làm chuẩn, khi đó $f^* = P^*$, tuy nhiên điều này không thuận tiện vì từ phương trình (24.33) dẫn đến $\ln P^* = -\infty$. Vì vậy người ta chọn trạng thái P = 1 làm chuẩn và quy ước $f = f^{\circ} = 1$ ở trạng thái đó. Như vậy hệ thức (24.33) có thể viết dưới dạng :

$$G - G^{\circ} = RT\ln\frac{f}{f^{\circ}} = RT\ln\alpha \qquad (24.40)$$

Đại lượng :

$$\alpha = \frac{f}{f^{\circ}} \qquad (24.41)$$

bằng tỉ số giữa hoạt áp ở trạng thái cho sẵn và hoạt áp ở trạng thái chuẩn ở cùng nhiệt độ được gọi là *hoạt độ*. Đối với chất khí $f^{\circ} = 1$ nên a = f.

Việc quy ước trạng thái chuẩn cho phép tính hoạt áp ở bất kì áp suất nào theo hệ thức :

$$G - G^{\circ} = RT\ln f \qquad (24.42)$$

Chất lỏng và chất rắn nguyên chất. Nếu chất lỏng hoặc chất rắn nguyên chất nằm cân bằng với pha hơi của nó ở áp suất hơi bão hòa thì thế đẳng áp mol ở hai pha sẽ bằng nhau, do đó theo (24.42) hoạt áp ở hai pha cũng bằng nhau. Vì vậy, hoạt áp của chất nguyên chất ở trạng thái ngưng tụ được đặc trưng bằng hoạt áp của pha hơi bão hòa của chất đó.

Nhưng khác với chất khí, khi P = 1 thì f = 1 ở mọi nhiệt độ, đối với chất lỏng hoặc rắn thì áp suất hơi bão hòa phụ thuộc nhiệt độ, do đó trạng thái chuẩn trong trường hợp này được quy định là trạng thái chất nguyên chất ở nhiệt độ cho sẵn dưới áp suất P = 1 atm.

Sự phụ thuộc của hoạt áp của pha ngưng tụ vào áp suất được xác định bởi phương trình (24.36). Coi V = const ta nhận được :

$$\ln\frac{f_2}{f_1} = \frac{V}{RT}(P_2 - P_1) \qquad (24.43)$$

Khi $P_1 = 1$, $f = f^{\circ} = 1$, ứng với hệ thức (24.41) ta có :

$$\ln a = \frac{V}{RT}(P - 1) \qquad (24.44)$$

Ở đây a là hoạt độ. Đối với chất lỏng hoặc rắn hoạt độ bằng hoạt áp chỉ ở trạng thái chuẩn, còn nói chung $a \neq f$.

Ở trạng thái cân bằng hoạt áp ở pha hơi và pha ngưng tụ bằng nhau. Khi cân bằng bị phá hủy vật chất sẽ di chuyển từ pha có hoạt áp cao hơn, tức có cường độ thoát chất cao hơn, sang pha kia. Chính vì vậy hoạt áp đôi khi còn được gọi là *thoát độ* (fugacity).

Các phương pháp xác định hoạt áp.

1. Phương pháp đồ thị. Sự sai lệch thể tích giữa khí lí tưởng và khí thực có thể được đặc trưng bằng số hạng hiệu chỉnh thể tích α tính theo hệ thức :

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V \text{ hoặc } V = \frac{RT}{P} - \alpha \qquad (24.25)$$

Thay V vào hệ thức (24.36) ta được :

$$RT\ln\frac{f}{f'} = \int_{P'}^{P}\left(\frac{RT}{P} - \alpha\right)dP = RT\ln\frac{P}{P'} - \int_{P'}^{P}\alpha dP$$

Khi $P' \to P^* = 0$ và $f' \to f^* = P^*$ ta có :

$$RT\ln f = RT\ln P - \int_{0}^{P}\alpha dP \qquad (24.46)$$

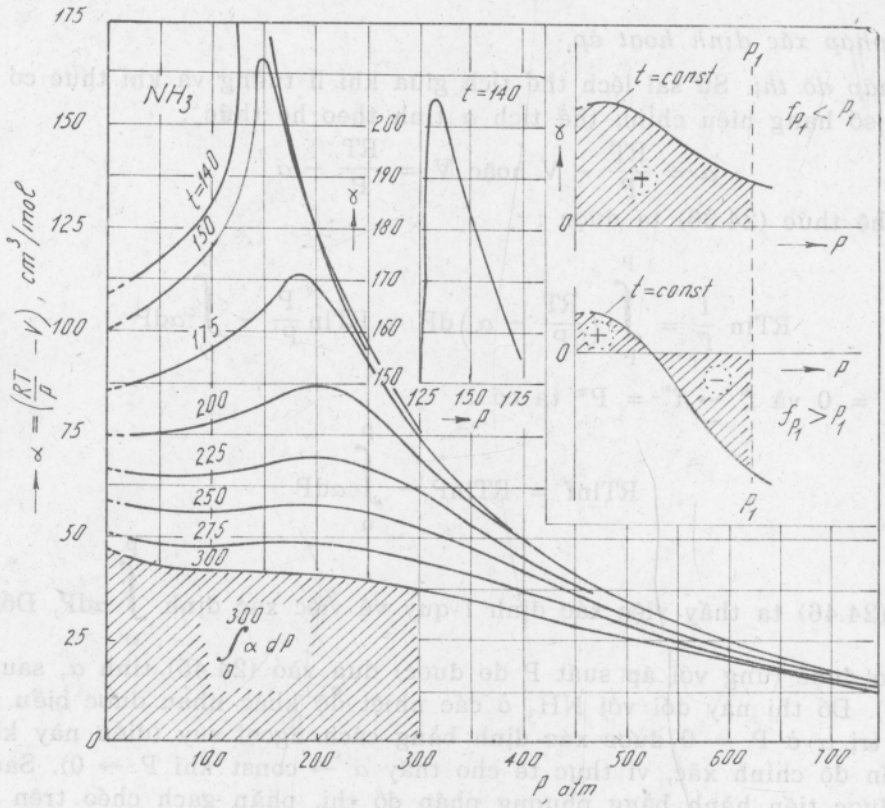
Từ hệ thức (24.46) ta thấy việc xác định f quy về việc xác định $\int_{0}^{P}\alpha dP$. Đối với mỗi giá trị của V đo được (ứng với áp suất P đo được) dựa vào (24.45) tính α, sau đó dựng đồ thị $\alpha = \alpha(P)$. Đồ thị này đối với NH_3 ở các nhiệt độ khác nhau được biểu diễn trên hình 24.8. Giá trị α ở P = 0 được xác định bằng cách ngoại suy (điều này không ảnh hưởng nhiều đến độ chính xác, vì thực tế cho thấy $\alpha \to$ const khi $P \to 0$). Sau đó việc lấy tích phân được tiến hành bằng phương pháp đồ thị, phần gạch chéo trên đồ thị là giá trị tích phân cần xác định. Biết giá trị tích phân này, dựa vào hệ thức (24.46) ta dễ dàng tính được các giá trị f ứng với các giá trị P khác nhau.

Đồ thị 24.8 là điển hình cho nhiều khí. Đối với nhiều khí khi tăng áp suất hàm $\alpha = \alpha(P)$ thay đổi dấu nên tích phân cũng thay đổi dấu, do đó ở áp suất thấp $f < P$, còn ở áp suất cao $f > P$. Như vậy đẳng thức $f = P$ được tuân theo không chỉ ở áp suất $P = 0$ mà còn ở áp suất cao, khi $\int_{0}^{P}\alpha dP = 0$. Điều này không có nghĩa là ở áp suất cao khí trở thành lí tưởng vì chỉ cần xê dịch áp suất sang chiều này hay chiều kia thì lập tức $f \neq P$. Các giá trị α và f của cacbon oxit ở 0^oC ứng với các áp suất khác nhau được đưa ra ở bảng 24.2.

Bảng 24.2

Số hạng hiệu chỉnh thể tích (α) và hoạt áp (f) của cacbon oxit ở 0^oC và các áp suất (P) khác nhau.

P, atm	α, cm^3/mol	f, atm	P, atm	α, cm^3/mol	f, atm
1	11,0	0,999 ≈ 1	400	- 3,9	408,3
25	12,5	24,62	500	- 7,4	547,6
50	10,6	48,60	600	-19,8	714,1
75	8,5	72,13	800	-17,6	1152,0
100	6,3	95,38	1000	-24,3	1778,0
150	2,0	141,7	1100	-14,8	2183,0
200	-2,1	189,0	1200	-25,3	2663,0
300	-9,0	298,0			



Hình 24–8

Sự phụ thuộc $\alpha = \dfrac{RT}{P} - V$ vào áp suất đối với NH_3 (phương pháp đồ thị tính hoạt áp)

2. Các phương pháp gần đúng

a) Từ đồ thị 24.8 ta thấy ở áp suất thấp $\alpha \approx$ const.

Trong trường hợp đó hệ thức (24.46) có dạng :

$$\ln f = \ln P - \frac{\alpha P}{RT} \tag{24.47}$$

hoặc

$$\gamma = \frac{f}{P} = e^{-\frac{\alpha P}{RT}} \tag{24.48}$$

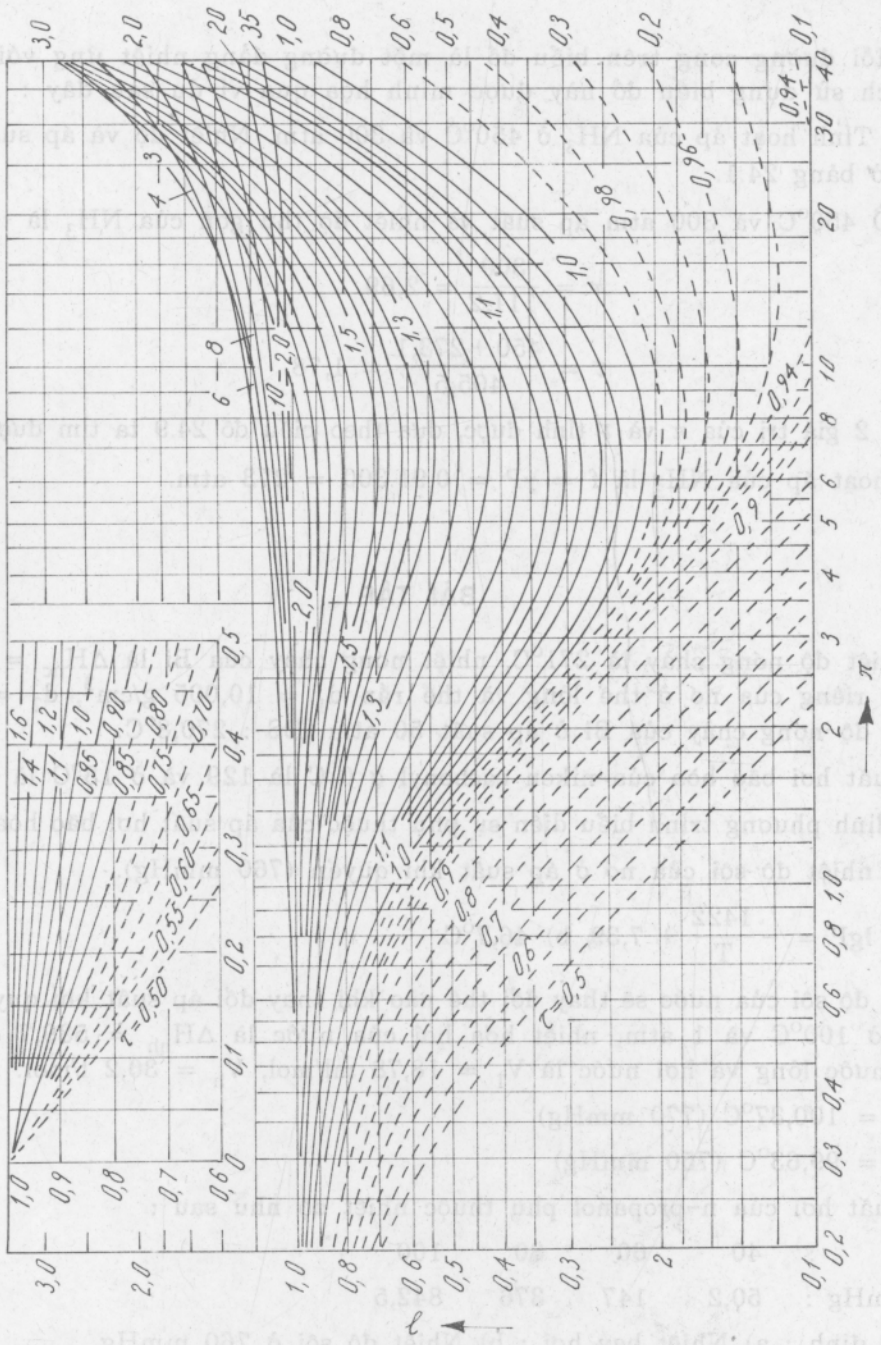
Nếu α và P nhỏ ta có thể phân li hàm mũ (24.48) thành chuỗi[1)] và nếu giới hạn bởi 2 số hạng đầu ta sẽ nhận được :

$$\gamma = \frac{f}{P} = 1 - \frac{\alpha P}{RT} = \frac{P}{RT}\left(\frac{RT}{P} - \alpha\right) = \frac{PV}{RT} = \frac{P}{P_{lt}} \tag{24.49}$$

Ở đây $P_{l.t}$ là áp suất khi giả thiết khí thực chiếm thể tích V xử sự như khí lí tưởng. Từ (24.49) ta có :

$$f = \frac{P^2}{P_{l.t}} \text{ hoặc } P = \sqrt{f \cdot P_{l.t}} \tag{24.50}$$

1) Đặt $\dfrac{\alpha P}{RT} = x$ ta có : $\gamma = e^{-x} = 1 - x + \dfrac{x^2}{2!} - \dfrac{x^3}{3!} + \ldots$



Hình 24–9

Sự phụ thuộc của hệ số hoạt độ γ vào áp suất thu gọn π và nhiệt độ thu gọn τ.

Nói cách khác, áp suất P đo được bằng trung bình nhân giữa hoạt áp f và áp suất $P_{l.t}$ tính theo phương trình khí lí tưởng.

Việc tính hoạt áp theo hệ thức (24.50) không chính xác bằng hệ thức (24.46) nhưng đơn giản và nhanh chóng hơn.

b) Hoạt áp cũng có thể tính một cách gần đúng dựa trên nguyên lí các trạng thái tương ứng. Mối liên hệ giữa hệ số hoạt độ γ, áp suất thu gọn π và nhiệt độ thu gọn τ được biểu diễn bởi hệ thức (24.16). Sự phụ thuộc của γ vào π được biểu diễn trên biểu

đồ 24.9. Mỗi đường cong trên biểu đồ là một đường đẳng nhiệt ứng với nhiệt độ thu gọn τ. Cách sử dụng biểu đồ này được minh họa qua ví dụ sau đây :

Ví dụ : Tính hoạt áp của NH_3 ở 450°C và 300 atm. Nhiệt độ và áp suất tới hạn của NH_3 xem ở bảng 24.1.

Giải : Ở 450°C và 300 atm áp suất và nhiệt độ thu gọn của NH_3 là :

$$\pi = \frac{300}{111,2} = 2,69$$

$$\tau = \frac{450 + 273,1}{405,5} = 1,78$$

Ứng với 2 giá trị của π và τ tính được, dựa theo biểu đồ 24.9 ta tìm được $\gamma_{NH_3} = 0,91$. Như vậy, hoạt áp của NH_3 là $f = \gamma P = 0,91.300 = 273$ atm.

BÀI TẬP

1. Ở nhiệt độ nóng chảy là 271°C, nhiệt nóng chảy của Bi là $\Delta H_{nc} = 2600$ cal/ngtg khối lượng riêng của nó ở thể lỏng và thể rắn $d_1 = 10,005$ g/cm^3, $d_2 = 9,637$ g/cm^3. Tính nhiệt độ nóng chảy của Bi ở áp suất 50 atm. ĐS : 270,8°C.

2. Áp suất hơi bão hòa của niken cacbonyl ở 0°C là 129 và ở 13°C là 224 mmHg.

a) Xác định phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa vào nhiệt độ.

b) Tính nhiệt độ sôi của nó ở áp suất khí quyển (760 mmHg).

ĐS : a) $\lg P = -\frac{1422}{T} + 7,39$, b) 46,7°C.

3. Nhiệt độ sôi của nước sẽ thay đổi thế nào khi thay đổi áp suất khí quyển 10 mmHg. Biết rằng ở 100°C và 1 atm, nhiệt hóa hơi của nước là $\Delta H_{hh} = 539,7$ cal/g, thể tích riêng của nước lỏng và hơi nước là $V_l = 18,78$ ml/mol, $V_h = 30,2$ l/mol.

ĐS : $t_s = 100,37$°C (770 mmHg)

$t_s = 99,63$°C (750 mmHg)

4. Áp suất hơi của n-propanol phụ thuộc nhiệt độ như sau :

t°C	:	40	60	80	100
P, mmHg	:	50,2	147	376	842,5

Hãy xác định : a) Nhiệt bay hơi ; b) Nhiệt độ sôi ở 760 mmHg.

ĐS : a) 10,7 kcal/mol, b) 98°.

5. Nhiệt bay hơi của ete ở nhiệt độ sôi 34,5°C bằng 88,39 cal/g.

a) Hãy tính đạo hàm dP/dT ở điểm sôi ; b) Tìm nhiệt độ sôi ở 750 mmHg ; Tính áp suất hơi ở 36°C.

ĐS : a) 26,5 mmHg ; b) 34,1° ; c) 800 mmHg.

6. Nhiệt bay hơi và nóng chảy của nước tương ứng bằng 595 và 79,7 cal/g ở 0°C. Áp suất hơi của nước ở 0°C bằng 4,58 mmHg. Hãy tính áp suất hơi của nước đá ở -15°C nếu giả thiết ΔH không phụ thuộc nhiệt độ. ĐS : 1,245 mmHg.

7. Áp suất hơi (mmHg) của UF_6 ở thể rắn và thể lỏng được biểu diễn bởi các hệ thức sau :

$$\lg P(r) = 10{,}648 - \frac{2559{,}5}{T} \; ; \; \lg P(l) = 7{,}540 - \frac{1511{,}3}{T}$$

Hãy tìm nhiệt độ và áp suất tại điểm ba.

DS : 64°, 1122 mmHg.

8. Áp suất hơi của benzen rắn bằng 2,24 mmHg ở -30°C và 24,5 mmHg ở 0°C, còn áp suất hơi của benzen lỏng bằng 26,73 mmHg ở 0°C và 118,5 mmHg ở 30°C. Hãy tính :

a) điểm ba của benzen, b) nhiệt nóng chảy của benzen.

9. Nước ở trên núi cao ở áp suất 660 mmHg sôi ở bao nhiêu độ, cho biết nhiệt bay hơi của nước bằng 9,72 kcal/mol ?

10. Áp suất hơi của Cl_2 rắn bằng 2,64 mmHg ở -112°C và 0,26 mmHg ở -126,5°C. Áp suất hơi của Cl_2 lỏng bằng 11,9 mmHg ở -100°C và 58,7 mmHg ở -80°C. Hãy tính :

a) $\Delta\overline{H}$ thăng hoa ; b) $\Delta\overline{H}$ bay hơi ; c) $\Delta\overline{H}$ nóng chảy ; d) điểm ba.

11. Ở 0°C nhiệt nóng chảy của nước bằng 79,7 cal/g, nhiệt bay hơi bằng 95 cal/g.

a) Hãy tính nhiệt thăng hoa của nước đá ở nhiệt độ đó ; b) Ở 0°C áp suất hơi của nước và nước đá đều bằng 4,58 mmHg. Tính dP/dT đối với nước đá ở nhiệt độ đó ;

c) Tính áp suất hơi của nước và nước đá ở -5°C.

12. Ở áp suất thường xiclohexan sôi ở 80,7°C, nhiệt bay hơi bằng 7,11 kcal/mol. Hãy tính :

a) Nhiệt độ sôi ở 650 mmHg ; b) Áp suất hơi ở 25°C.

13. Sử dụng phương trình Van der Waals hãy tính áp suất tạo ra bởi 1 mol CO_2 ở 0°C và 100°C trong thể tích 0,05l. DS : 1621 và 2739 atm.

14. Tính thể tích của 1 kg CO_2 ở 100°C và 50 atm trên cơ sở

a) Phương trình khí lí tưởng, b) Biểu đồ 24.5

DS : a) 13,91, b) 12,21

15. Dựa vào biểu đồ 24.5 hãy tính thể tích của 1kg n-octan C_8H_{18} ở 354°C và 50 atm.

16. Tính khối lượng khí hiđro trong bình có thể tích 0,5l ở 100 atm và 200°C trên cơ sở : a) Phương trình khí lí tưởng, b) Phương trình Van der Waals, c) Biểu đồ 24.5.

17. Một trong những phương trình trạng thái của khí thực là phương trình Berthelot có thể viết dưới dạng :

$$M = \frac{mRT}{PV}\left[1 + \frac{9}{128}\frac{P}{P_K}\cdot\frac{T_K}{T}\left(1 - 6\frac{T_K^2}{T}\right)\right]$$

cho phép tính phân tử lượng chính xác hơn so với phương trình khí lí tưởng. Hãy tính nguyên tử lượng của nitơ cho biết khối lượng riêng của NO ở 0°C và 760 mmHg bằng 1,3402 g/l. Nhiệt độ và áp suất tới hạn của NO tương ứng bằng 177,1 K và 64 atm.

18. Khi cho $NiCl_2$ rắn bay hơi, trong hai quá trình sau đây quá trình nào xảy ra là chủ yếu : a) chuyển phân tử $NiCl_2$ vào pha khí ; b) phân hủy thành Ni (rắn) và Cl_2 (khí). Áp suất hơi cân bằng trên pha rắn $NiCl_2$ bằng 10^{-3} atm ở 934 K. Để tính toán cần dùng những dữ kiện sau đây.

	$-\frac{\overline{G}^o - \overline{H}^o_{298}}{T}$ cal.K^{-1}.mol^{-1}			
	298,1 K	500K	1000 K	$\overline{\Delta H}^o_{298}$ (kcal/mol)
$NiCl_2$ (rắn)...	25,6...	27,1...	34,5...	−73
Ni (rắn)...	7,12...	7,82...	10,68...	0
Cl_2 (khí)...	53,31...	54,25...	57,65...	0
Ni (khí)...	43,53...	44,17...	46,46...	101,75

19. Áp suất hơi cân bằng của tantan bằng $6{,}216.10^{-9}$ atm ở 2624 K, $9{,}692.10^{-8}$ atm ở 2839 K, và $3{,}655.10^{-7}$ atm ở 2948 K. Thế đẳng áp thu gọn của tantan ở pha rắn và pha hơi có các giá trị sau đây (cal/mol.K).

T,K	$\left(\frac{\overline{G}^o - \overline{H}^o_o}{T}\right)_{rắn}$	$\left(\frac{\overline{G}^o - \overline{H}^o}{T}\right)_{khí}$
2624...	18,12...	51,38
2839...	18,67...	51,92
2948...	18,94...	52,18

Hãy tính nhiệt thăng hoa của tantan ở 0 K. So sánh giá trị này với giá trị tính theo độ dốc của đồ thị lgP − 1/T. Vì sao có sự khác nhau.

20. a) Tính thế đẳng áp hình thành urê $CO(NH_2)_2$ (rắn) theo các dữ kiện sau đây :

$CO_2(k) + 2NH_3(k) = H_2O(k) + CO(NH_2)_2$ (r), ΔG^o_{298} =456 cal

H_2O (k) = H_2(k) + $\frac{1}{2}O_2$(k), ΔG^o_{298} = 54636 cal.

C (graphit) + O_2 (k) = CO_2 (k), ΔG^o_{298} = −94260 cal

N_2 (k) + $3H_2$ (k) = $2NH_3$ (k), ΔG^o_{298} = −7752 cal

b) Tính ΔG^o_{298} hình thành urê ở 298,1 K cho biết ΔS^o_{ht} = −109,05 cal/K.mol ; $\overline{\Delta H}^o_{ht}$ = −79634 cal/mol.

ĐS : a) −47920 cal/mol ; b) −47126 cal/mol.

21. Xác định $\overline{\Delta}G^o$ của quá trình chuyển hóa $S_{(trực\ thoi)} \rightarrow S_{(đơn\ tà)}$ ở 25°C. Biết rằng ở nhiệt độ này, entropi của $S_{(trực\ thoi)}$ và $S_{(đơn\ tà)}$ có giá trị là 7,62 và 7,78 cal/mol.K và thiêu nhiệt của chúng là −70940 và −71020 cal/mol.

ĐS : $\overline{\Delta}G^o_{298}$ = 32,3 cal/mol.

CHƯƠNG VI

CÂN BẰNG HÓA HỌC

§ 25. ĐIỀU KIỆN CÂN BẰNG HÓA HỌC – ĐỊNH LUẬT TÁC DỤNG KHỐI LƯỢNG

1. Điều kiện cân bằng hóa học. Trong thực tế các phản ứng hóa học xảy ra đồng thời theo cả hai chiều thuận và nghịch. Trong quá trình phản ứng, tốc độ của phản ứng

thuận giảm xuống, còn tốc độ của phản ứng nghịch tăng lên. Khi tốc độ của hai phản ứng thuận và nghịch bằng nhau, thì phản ứng đạt trạng thái cân bằng hóa học. Ở trạng thái cân bằng, thành phần của hệ phản ứng không thay đổi theo thời gian khi điều kiện bên ngoài (ví dụ nhiệt độ, áp suất, ...) không thay đổi.

Xét phản ứng :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftharpoons \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A_2 + \ldots \qquad (25.1)$$

Ở áp suất và nhiệt độ không đổi (P, T = const) điều kiện cân bằng của phản ứng là (xem 20.8) :

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i \, dn_i = 0.$$

hoặc :

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \qquad (25.2)$$

Trong đó : μ_i - hóa thế của cấu tử i (chất tham gia hoặc sản phẩm phản ứng) khi cân bằng, dn_i - biến thiên số mol của cấu tử i.

Vì biến thiên dn_i tỉ lệ với hệ số tỉ lượng ν_i với dấu tương ứng (ν_i mang dấu dương đối với các chất tạo thành và mang dấu âm đối với các chất phản ứng) nên ta có :

$$\frac{dn_1}{-\nu_1} = \frac{dn_2}{-\nu_2} = \ldots = \frac{dn'_1}{\nu'_1} = \frac{dn'_2}{\nu'_2} = \ldots = dn \qquad (25.3)$$

hoặc :

$$dn_i = \nu_i dn$$

Ở đây dn bằng biến thiên số mol của chất trong phản ứng có hệ số tỉ lượng bằng đơn vị.

Do đó, điều kiện cân bằng (25.2) có thể viết dưới dạng :

$$\sum \nu_i \mu_i = 0 \qquad (25.4)$$

Ở điều kiện nhiệt độ và thể tích không đổi, xuất phát từ phương trình (20.7) $dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i$, bằng cách tương tự ta cũng đi đến điều kiện cân bằng (25.4).

Biểu thức (25.4) là điều kiện chung của cân bằng hóa học, nó không phụ thuộc vào tính lí tưởng của các chất phản ứng và có thể áp dụng cho mọi phản ứng đơn giản cũng như phức tạp, phản ứng trong pha khí cũng như trong dung dịch, phản ứng đồng thể cũng như dị thể.

2. Định luật tác dụng khối lượng. Định luật tác dụng khối lượng biểu diễn mối liên hệ giữa thành phần (qua nồng độ, áp suất riêng, hoạt áp, hoạt độ v.v...) của các chất tham gia và tạo thành sau phản ứng ở điều kiện cân bằng. Biểu thức của định luật tác dụng khối lượng có thể chứng minh được bằng phương pháp động học, dựa trên cơ sở về sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nồng độ các chất phản ứng và sự bằng nhau của tốc độ phản ứng thuận và phản ứng nghịch. Nhưng, phương pháp động học chỉ chứng minh được định luật này đối với các phản ứng đơn giản. Trong trường hợp chung cần phải xuất phát từ hệ thức (25.4) biểu diễn điều kiện chung của cân bằng hóa học, trong đó hóa thế μ_i có thể được biểu diễn qua các thông số nồng độ, áp suất riêng, hoạt áp hoặc hoạt độ của các chất phản ứng tùy trường hợp cụ thể.

Giả thiết các chất tham gia và tạo thành trong phản ứng (25.1) là các khí lí tưởng, khi đó hóa thế được xác định theo công thức :

$$\mu_i = \mu_i^o(T) + RT\ln P_i \qquad (25.5)$$

Trong đó P_i - áp suất riêng của cấu tử i ở trạng thái cân bằng.

Thay giá trị μ_i vào điều kiện cân bằng (25.4) ta thu được :

$$\sum \nu_i(\mu_i^0(T) + RT\ln P_i) = 0$$

hoặc

$$\sum \nu_i \ln p_i = -\frac{\sum \nu_i \mu_i^0(T)}{RT} \qquad (25.6)$$

Vì $\mu_i^0(T)$ chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nên vế phải của phương trình (25.6) là hằng số ở nhiệt độ không đổi (T = const). Đặt hằng số này bằng $\ln K_p$:

$$-\frac{\sum \nu_i \mu_i^0(T)}{RT} = \ln K_p \qquad (25.7)$$

Khi đó, ta có :

$$\sum \nu_i \ln p_i = \sum \ln P_i^{\nu_i} = \ln K_p \qquad (25.8)$$

Lưu ý quy tắc về dấu của ν_i (dấu + đối với sản phẩm và dấu - đối với chất phản ứng), đối với phản ứng 25.1 hệ thức (25.8) có thể viết như sau :

$$\ln P_{A_1}^{\nu'_1} + \ln P_{A_2}^{\nu'_2} + \ldots - \ln P_{A_1}^{\nu_1} - \ln P_{A_2}^{\nu_2} - \ldots = \ln \frac{P_{A_1}^{\nu'_1} P_{A_2}^{\nu'_2} \ldots}{P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2} \ldots} = \ln K_p$$

Từ đó suy ra :

$$\frac{P_{A_1}^{\nu'_1} \cdot P_{A_2}^{\nu'_2} \ldots}{P_{A_1}^{\nu_1} \cdot P_{A_2}^{\nu_2} \ldots} = \Pi P_i^{\nu_i} = K_p \qquad (25.9)$$

Như vậy, trong biểu thức của hằng số cân bằng, các chất ở vế phải của phương trình phản ứng (sản phẩm) được viết ở tử số, còn các chất ở phía trái phương trình (chất phản ứng) viết ở mẫu số.

Đại lượng K_p chỉ phụ thuộc nhiệt độ, không phụ thuộc áp suất chung và áp suất riêng của các chất trong hỗn hợp ban đầu. Đại lượng K_p được gọi là hằng số cân bằng, biểu diễn qua áp suất riêng của các cấu tử phản ứng.

Dựa vào công thức (25.9), có thể phát biểu định luật tác dụng khối lượng như sau : Ở điều kiện cân bằng, tích các áp suất riêng của các chất tham gia và tạo thành sau phản ứng có số mũ là các hệ số tỉ lượng với dấu tương ứng là một hằng số.

Nếu biểu diễn μ_i qua nồng độ hoặc phân số mol theo các biểu thức :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT\ln C_i \qquad (25.10)$$

hoặc

$$\mu_i = \mu_i^0(T,P) + RT\ln N_i \qquad (25.11)$$

trong đó C_i là nồng độ mol/l, N_i là nồng độ phân số mol thì lí luận tương tự như trên, ta sẽ thu được các biểu thức tương tự (25.9).

$$K_c = \prod C_i^{\nu_i} \qquad (25.12)$$

và

$$K_N = \prod N_i^{\nu_i} \qquad (25.13)$$

K_c và K_N là hằng số cân bằng, biểu diễn qua nồng độ mol/l và nồng độ phân số mol.

Đối với khí lí tưởng, áp suất riêng P_i của cấu tử i liên hệ với nồng độ C_i và phân số mol N_i qua các hệ thức :

$$P_i = C_iRT \quad (25.14)$$

và
$$P_i = N_iP \quad (25.15)$$

Trong đó P – áp suất chung của hệ.

Dựa vào hai biểu thức (25.12) và (25.13), có thể dễ dàng tìm thấy mối liên hệ giữa ba hằng số cân bằng K_p, K_c và K_N :

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu} \quad (25.16)$$

và
$$K_p = K_NP^{\Delta\nu} \quad (25.17)$$

hoặc
$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta\nu} \quad (25.16')$$

và
$$K_N = K_pP^{-\Delta\nu} \quad (25.17')$$

Ở đây $\Delta\nu$ là biến thiên số mol trong phản ứng hóa học, ví dụ đối với phản ứng (25.1) ta có $\Delta\nu = \nu_1' + \nu_2' + \ldots - \nu_1 - \nu_2 - \ldots$

Vì K_p chỉ phụ thuộc nhiệt độ, nên K_c cũng chỉ phụ thuộc nhiệt độ, còn K_N phụ thuộc cả nhiệt độ và áp suất. Trong trường hợp đặc biệt, nếu phản ứng xảy ra không kèm theo sự thay đổi số mol ($\Delta\nu = 0$) thì $K_p = K_c = K_N$, khi đó K_N cũng không phụ thuộc áp suất.

Trong trường hợp các chất phản ứng là các khí thực, ta phải biểu diễn hóa thế μ_i qua hoạt áp f_i

$$\mu_i = \mu_i^o(T) + RT\ln f_i \quad (25.18)$$

Đối với hỗn hợp lí tưởng các khí hoạt áp của một cấu tử bằng hoạt áp của cấu tử đó nguyên chất nhân với phân số mol của nó, nghĩa là :

$$f_i = f_i^oN_i \quad (25.19)$$

Ở P, T = const, f_i^o là hằng số, nó bằng hoạt áp của cấu tử i nguyên chất ở áp suất bằng áp suất chung P của hệ. Mặt khác theo định nghĩa của hệ số hoạt độ $\gamma_i = f_i^o/P$, hay $f_i^o = \gamma_iP$, do đó ta có :

$$f_i = \gamma_iN_iP \quad (25.20)$$

Đối với chất khí thì hoạt độ bằng hoạt áp, $a_i = f_i$, do đó trong trường hợp này ta có :

$$K_a = K_f = \frac{f_1'^{\nu_1'}f_2'^{\nu_2'}\ldots}{f_1^{\nu_1}f_2^{\nu_2}\ldots} = \frac{\gamma_1'^{\nu_1'}\gamma_2'^{\nu_2'}\ldots}{\gamma_1^{\nu_1}\gamma_2^{\nu_2}\ldots}\cdot\frac{N_1'^{\nu_1'}N_2'^{\nu_2'}\ldots}{N_1^{\nu_1}N_2^{\nu_2}\ldots}\cdot P^{\Delta\nu}$$

$$= K_\gamma K_N P^{\Delta\nu} = K_\gamma K_n\left(\frac{P}{\sum n_i}\right)^{\Delta\nu} \quad (25.21)$$

trong đó : $\Delta\nu = \nu_1' + \nu_2' + \ldots - \nu_1 - \nu_2 - \ldots$;

$$\sum n_i = n_1 + n_2 + \ldots + n_1' + n_2' + \ldots ;$$

K_γ, K_N, K_n là hằng số cân bằng biểu diễn qua hệ số hoạt độ γ_i, phân số mol N_i, số mol n_i của các cấu tử, $n_i/\sum n_i = N_i$.

Rõ ràng đối với khí thực mà biểu diễn hằng số cân bằng qua K_p hoặc K_c thì, khác với khí lí tưởng, ở đây K_p và K_c sẽ phụ thuộc cả vào áp suất.

Nếu phản ứng xảy ra trong dung dịch thì đối với dung dịch loãng có thể áp dụng hệ thức (25.12) còn đối với dung dịch đặc thì áp dụng hệ thức (25.21).

Các phương trình (25.9), (25.12) (25.13) (25.20) và (25.21) là các biểu thức định lượng của định luật tác dụng khối lượng áp dụng cho các hệ lí tưởng và các hệ thực.

Các biểu thức trên cho thấy trong điều kiện cân bằng, khối lượng của các chất (được biểu diễn qua nồng độ, hoạt áp hay hoạt độ), có mặt trong phản ứng (tham gia và tạo thành) đều liên hệ mật thiết với nhau. Khi thay đổi khối lượng của một chất nào đó thì khối lượng của các chất khác cũng thay đổi theo với tỉ lệ thích ứng, đảm bảo cho sự không đổi của hằng số cân bằng ở điều kiện cho sẵn. Nếu biết thành phần của hỗn hợp phản ứng ở điều kiện cân bằng, có thể xác định được hằng số cân bằng của phản ứng và ngược lại.

Cần lưu ý rằng các số mũ ở nồng độ, áp suất hoặc hoạt áp trong biểu thức của hằng số cân bằng là các hệ số tỉ lượng. Vì vậy giá trị của hằng số cân bằng phụ thuộc vào cách viết phương trình tỉ lượng của phản ứng hóa học. Ví dụ 1. Phản ứng :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Ở 400°C có hằng số cân bằng :

$$K_p = \frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2} \cdot P_{N_2}} = 1,64 \cdot 10^{-4} atm^{-2}$$

Nếu viết phương trình phản ứng dưới dạng :

$$\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 \rightleftharpoons NH_3$$

thì hằng số cân bằng K_p sẽ có dạng :

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P^{3/2}_{H_2} P^{1/2}_{N_2}} = \sqrt{1,64 \cdot 10^{-4}} = 1,28.10^{-2}\ atm^{-1}$$

Phản ứng cũng có thể viết dưới dạng :

$$2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$$

Khi đó : $K_p = \frac{P_{N_2} P^3_{H_2}}{P^2_{NH_3}} = \frac{1}{1,64 \cdot 10^{-4}} = 0,61.10^4 atm^2$

Biết K_p ta dễ dàng tính được K_c và K_N

$$K_c = K_p RT^{-\Delta\nu} = 1,64 \cdot 10^{-4} (0,082 \cdot 673,1)^2 = 0,51^2/mol^2$$

$$K_N \text{ (ở 10 atm)} = K_p P^{-\Delta\nu} = 1,64 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{+2} = 1,64 \cdot 10^{-2}$$

Dưới đây chúng ta xét cân bằng của một số phản ứng hóa học thực hiện trong pha khí, pha lỏng và phản ứng dị thể có sự tham gia của pha rắn.

a) Phản ứng trong pha khí không kèm theo sự thay đổi số mol

Ví dụ, xét phản ứng tổng hợp hiđro iođua :

$$\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} I_2 \rightleftharpoons HI \qquad (25.22)$$

Vì $\Delta\nu = 1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$, nên ta có :

$$K_p = K_c = K_N = K$$

hoặc :
$$K = \frac{P_{HI}}{P_{H_2}^{1/2} P_{I_2}^{1/2}} = \frac{C_{HI}}{C_{H_2}^{1/2} C_{I_2}^{1/2}} = \frac{N_{HI}}{N_{H_2}^{1/2} N_{I_2}^{1/2}} \quad (25.23)$$

Giả sử số mol H_2 và I_2 ban đầu là a và b, số mol HI tạo thành khi cân bằng là x, thì số mol của các chất trong hỗn hợp cân bằng sẽ là :

$$n_{HI} = x \; ; \; n_{H_2} = a - \frac{x}{2} \; ; \; n_{I_2} = b - \frac{x}{2}$$

Thay các giá trị này vào phương trình trên, ta được :

$$K = \frac{x}{\sqrt{(a - x/2)(b - x/2)}} \quad (25.24)$$

Từ đó rút ra :

$$x = \frac{K^2(a+b) \pm \sqrt{K^4(a+b)^2 - 4(K^2 - 4)K^2ab}}{K^2 - 4} \quad (25.25)$$

Nếu biết K, a và b, dễ dàng có thể tính được x, từ đó biết được nồng độ của các chất trong hỗn hợp cân bằng.

b) Phản ứng trong pha khí kèm theo sự thay đổi số mol. Loại phản ứng kèm theo sự thay đổi số mol thường gặp là phản ứng phân li. Trong trường hợp này dựa vào độ phân li ta có thể tính được hằng số cân bằng.

Giả thiết lúc đầu ta có 1 mol khí. Đến thời điểm cân bằng ta có α mol đã phân li và còn lại $1 - \alpha$ mol không phân li. Nếu 1 mol khí phân li thành ν mol sản phẩm thì tổng số mol ở thời điểm cân bằng là :

$$(1 - \alpha) + \nu\alpha = 1 + (\nu - 1)\alpha$$

Nếu d_1 là khối lượng riêng của khí ban đầu và d_2 là khối lượng riêng của khí ở trạng thái cân bằng, thì vì khối lượng riêng tỉ lệ nghịch với số mol (ứng với 1 lượng chất nhất định ở nhiệt độ và áp suất không đổi) do đó ta có :

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{1 + (\nu - 1)\alpha}{1} \quad (25.26)$$

Suy ra :

$$\alpha = \frac{(d_1/d_2) - 1}{\nu - 1} = \frac{d_1 - d_2}{d_2(\nu - 1)} \quad (25.27)$$

Vì khối lượng phân tử tỉ lệ với khối lượng riêng ở nhiệt độ và áp suất không đổi, do đó có thể viết :

$$\alpha = \frac{M_1 - M_2}{M_2(\nu - 1)} \quad (25.28)$$

trong đó M_1 - khối lượng phân tử khí không phân li, M_2 - khối lượng phân tử trung bình của khí đã phân li một phần ở thời điểm cân bằng. Việc tính α và hằng số cân bằng được minh họa qua các ví dụ sau đây :

Ví dụ 2 : Tính hằng số cân bằng K_p của phản ứng :

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \tag{25.29}$$

Cho biết 1,588g N_2O_4 chứa trong 1 bình có thể tích 0,5 lít ở 25°C, do phân li một phần đạt áp suất chung là 1 atm.

Giải : Ta có

$$K_p = \frac{P_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} \tag{25.30}$$

Nếu α là độ phân li thì $(1 - \alpha)$ tỉ lệ với số mol N_2O_4 không phân li, 2α tỉ lệ với số mol NO_2, còn $(1 - \alpha) + 2\alpha = 1 + \alpha$ tỉ lệ với áp suất chung P. Từ đó tính được áp suất riêng phần và hằng số cân bằng :

$$P_{N_2O_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P \; ; \; P_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} P \; ;$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha} \cdot P\right)^2}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P} = \frac{4\alpha^2 P}{1 - \alpha^2} \tag{25.31}$$

Giá trị α có thể tính theo (25.28), trong đó nếu giả thiết khí là lí tưởng ta có :

$$M_2 = \frac{RTm}{PV} = \frac{0,082 . 298,1 . 1,588}{1 . 0,5} = 77,68 \text{ g/mol}$$

$$\alpha = \frac{M_1 - M_2}{M_2(v - 1)} = \frac{92 - 77,68}{77,68(2 - 1)} = 0,1846 = 18,46\%$$

$$K_p = \frac{4\alpha^2 P}{1 - \alpha^2} = \frac{4 . 0,1846^2 . 1}{1 - 0,1846^2} = 0,141 \text{ atm}$$

Đối với khí lí tưởng K_p chỉ phụ thuộc nhiệt độ không phụ thuộc áp suất. Vì vậy theo biểu thức (25.31), việc tăng P sẽ làm giảm α và ngược lại, điều này, phù hợp với nguyên lí Le Chatelier về chuyển dịch cân bằng. Khi tăng áp suất cân bằng chuyển dịch về phía giảm áp suất (tạo thành N_2O_4). Trong ví dụ này nếu P = 2atm ta sẽ có :

$$K_p = 0,141 = \frac{4\alpha^2 P}{1 - \alpha^2}$$

$$0,141 \; (1 - \alpha^2) = 8\alpha^2, \; \alpha = 0,132 = 13,2\%$$

Ví dụ 3 : Tìm hằng số cân bằng K_p, K_C, K_N của phản ứng phân hủy SO_3 thành SO_2, cho biết độ phân li α và áp suất chung P.

Giải :

$$2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2 \tag{25.32}$$

$$n_i : 2(1 - \alpha) \; ; \; 2\alpha \; ; \; \alpha \; ; \; \sum n_i = 2 + \alpha$$

$$P_i : \frac{2(1 - \alpha)}{2 + \alpha} P \; ; \; \frac{2\alpha}{2 + \alpha} P \; ; \; \frac{\alpha}{2 + \alpha} P$$

$$N_i : \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} \; ; \; \frac{2\alpha}{2+\alpha} \; ; \; \frac{\alpha}{2+\alpha} \; ;$$

$$C_i : \frac{2(1-\alpha)}{V} \; ; \; \frac{2\alpha}{V} \; ; \; \frac{\alpha}{V}$$

$$K_p = \frac{P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{SO_3}^2} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{2+\alpha} P\right)^2 \left(\frac{\alpha}{2+\alpha} P\right)}{\left(\frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} P\right)^2} = \frac{\alpha^3 P}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)} \tag{25.33}$$

$$K_N = \frac{N_{SO_2}^2 \cdot N_{O_2}}{N_{SO_3}^2} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{2+\alpha}\right)^2 \left(\frac{\alpha}{2+\alpha}\right)}{\left(\frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha}\right)^2} = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)} \tag{25.34}$$

$$K_c = \frac{C_{SO_2}^2 \cdot C_{O_2}}{C_{SO_3}^2} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{V}\right)^2 \left(\frac{\alpha}{V}\right)}{\left(\frac{2(1-\alpha)}{V}\right)^2} = \frac{\alpha^3}{2V(1-\alpha)^2} \tag{25.35}$$

Các hệ thức (25.33) - (25.35) có thể áp dụng cho các phản ứng tương tự có $\Delta\nu = 1$, ví dụ $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$, $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$ v.v...

Ví dụ 4 : Tìm biểu thức hằng số cân bằng K'_p của phản ứng ngược với phản ứng (25.32) trong 2 trường hợp :

a) Tỉ lệ các chất tham gia phản ứng theo đúng phương trình tỉ lượng.

b) Tỉ lệ đó khác phương trình tỉ lượng.

Giải : Ta có phản ứng :

$$2SO_2 \quad + \quad O_2 \quad \rightleftharpoons 2SO_3 \tag{25.36}$$

$$n_0(1-\beta) \; ; \; n_0\left(a - \frac{\beta}{2}\right) \; ; \; n_0\beta$$

a) Trong trường hợp đầu, K'_p bằng nghịch đảo của K_p của phản ứng thuận, do đó từ (25.33) ta suy ra :

$$K'_p = \frac{1}{K_p} = \frac{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}{\alpha^3 P} \tag{25.37}$$

b) Trong trường hợp sau, K_p không thể biểu diễn qua độ phân li α của SO_3, mà thường được biểu diễn qua độ chuyển hóa β của SO_2. Nếu trong hỗn hợp đầu có n_0 mol SO_2 và an_0 mol O_2, và đến thời điểm cân bằng độ chuyển hóa của SO_2 là β thì số mol các cấu tử khi cân bằng được viết dưới phương trình (25.36). Tổng số mol là :

$$n_0(1-\beta) + n_0\left(a - \frac{\beta}{2}\right) + n_0\beta = n_0\left(1 + a - \frac{\beta}{2}\right)$$

Nếu P là áp suất chung ta dễ dàng tính được áp suất riêng của các cấu tử

$$P_{SO_2} = \frac{1-\beta}{1+a-\beta/2} \cdot P \; ; \; P_{O_2} = \frac{a-\beta/2}{1+a-\beta/2} \cdot P \; ; \; P_{SO_3} = \frac{\beta}{1+a-\beta/2} \cdot P$$

Từ đó :

$$K'_p = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 P_{O_2}} = \frac{\beta^2(1+a-\beta/2)}{(1-\beta)^2(a-\beta/2)P} \tag{25.38}$$

Ví dụ ở 727°C và P = 1atm, $a = P^o_{O_2}/P^o_{SO_2} = 0{,}299$, $\beta = 0{,}372$, tính được :

$$K'_p = 3{,}44 atm^{-1}.$$

Ví dụ 5 : Tìm biểu thức K_p của phản ứng (25.39) nếu hỗn hợp H_2 và N_2 lấy theo hệ số tỉ lượng, N là phân số mol của NH_3 trong hỗn hợp cân bằng, P là áp suất chung khi cân bằng.

Giải : Ta có phản ứng :

$$\frac{3}{2}\,H_2 \quad + \quad \frac{1}{2}\,N_2 \rightleftharpoons NH_3 \qquad (25.39)$$

$$\frac{3}{4}\,(1 - N) \; ; \quad \frac{(1 - N)}{4} \; ; \quad N$$

Ở đây giả thiết tổng số mol của hỗn hợp cân bằng là 1, trong đó có N mol NH_3 và (1 – n) mol H_2 và N_2. Vì tỉ lệ $H_2 : N_2 = 3 : 1$ nên phân số mol của các cấu tử có giá trị như được viết dưới phương trình (25.39). Ta có :

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2} P_{N_2}^{1/2}} = \frac{NP}{\left(\frac{3}{4}\,(1 - N)\right)^{3/2} \left(\frac{1}{4}\,(1 - N)\right)^{1/2} P^2} = \frac{16N}{\sqrt{27}(1 - N)^2 P} \qquad (25.40)$$

Ví dụ ở 400°C và P = 10atm, N = 0,0385 theo (25.40) ta tính được

$$K_p = 1{,}28 \,.\, 10^{-2}\ atm^{-1}$$

Nếu xuất phát từ phương trình :

$$3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

thì $K_p = \dfrac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} = (1{,}28 \,.\, 10^{-2})^2 = 1{,}64 \,.\, 10^{-4}\ atm^{-2}$. Các kết quả này ta đã được đưa ra ở ví dụ 1.

Hằng số cân bằng K_p cũng có thể biểu diễn qua độ phân li α của NH_3. Quan hệ giữa α và N được tìm như sau. Nếu ban đầu có 1 mol NH_3 thì theo phương trình (25.39) khi cân bằng sẽ có $(1 - \alpha)$ mol NH_3, $\frac{\alpha}{2}$ mol N_2 và $\frac{3\alpha}{2}$ mol H_2. Tổng số mol sẽ là $1 + \alpha$. Vậy phân số mol của NH_3 khi cân bằng là :

$$N = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \text{ hoặc } \alpha = \frac{1 - N}{1 + N} \qquad (25.41)$$

Thay N vào (25.38) ta được :

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2} P_{N_2}^{1/2}} = \frac{4}{\sqrt{27}} \cdot \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2 P} \qquad (25.42)$$

Các kết quả tính toán cân bằng phản ứng tổng hợp NH_3 được đưa ra ở bảng sau đây :

Bảng 25-1

Cân bằng phản ứng tổng hợp amoniac ở 450°C

P, atm	N	α	$K_p \,.\, 10^3$	P, atm	N	α	$K_p \,.\, 10^3$
1	0,0021	0,995	6,49	100	0,1636	0,719	7,20
10	0,0204	0,960	6,55	300	0,355	0,476	8,76
30	0,0580	0,860	6,71	600	0,536	0,302	12,80
50	0,0917	0,832	6,86	1000	0,694	0,180	22,80

Qua các số liệu ở bảng 25.1 ta nhận thấy N là phân số mol của NH_3 tăng khi áp suất tăng, điều này hoàn toàn phù hợp với nguyên lí Le Chatelier. Tuy nhiên nếu hệ là các khí lí tưởng thì K_p không phụ thuộc áp suất, nhưng ở đây K_p lại tăng khi áp suất tăng, điều đó chứng tỏ việc dùng K_p chỉ cho phép ở áp suất khi khí có tính chất gần lí tưởng, còn ở áp suất cao hằng số cân bằng phải biểu diễn qua hoạt áp.

c) Phản ứng khi ở áp suất cao.

Ở áp suất cao hằng số cân bằng chỉ có thể biểu diễn qua hoạt áp f_i của các cấu tử.

Ví dụ 6. Tính hằng số cân bằng K_f của phản ứng tổng hợp amoniac được viết dưới dạng (25.39) ở 450°C và 300 atm.

Theo (25.21) ta có :

$$K_f = K_\gamma K_N P^{\Delta\nu} = \frac{\gamma_{NH_3}}{\gamma_{H_2}^{3/2}\cdot\gamma_{N_2}^{1/2}} \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{N_{NH_3}}{N_{H_2}^{3/2} N_{N_2}^{1/2}} = \frac{\gamma_{NH_3}}{\gamma_{H_2}^{3/2}\gamma_{N_2}^{1/2}} K_p \qquad (25.43)$$

Thay K_p từ (25–40) ta được : $$K_f = \frac{\gamma_{NH_3}}{\gamma_{H_2}^{3/2}\cdot\gamma_{N_2}^{1/2}} \cdot \frac{16}{\sqrt{27}} \cdot \frac{N}{(1-N)^2 P} \qquad (25.44)$$

Ở đây $N = N_{NH_3}$.

Như vậy K_f có thể tính theo (25.43) nếu biết K_p và γ_i hoặc theo (25.44) nếu biết N và γ_i.

Để tính hệ số hoạt độ γ_i cần biết áp suất và nhiệt độ thu gọn của các chất trong phản ứng. Theo định nghĩa, nhiệt độ thu gọn $\tau = T/T_k$, áp suất thu gọn $\pi = P/P_k$, trong đó T_k, P_k là nhiệt độ và áp suất tới hạn (xem bảng 24.1). Riêng đối với hiđro và một vài chất khác (heli, neon) để tính được γ chính xác, khi sử dụng biểu đồ 24.9 ta tính τ và π theo hệ thức sau đây :

$$\tau = \frac{T}{T_k + 8} ; \qquad (25.45)$$

$$\pi = \frac{P}{P_k + 8} \qquad (25.46)$$

Kết quả tính hệ số hoạt độ ở 450°C và 300 atm được nêu ra ở bảng 25.2).

Bảng 25.2

Tính hệ số hoạt độ của các chất trong phản ứng tổng hợp amoniac ở 450°C và 300atm.

Chất	T_k, K	P_k, atm	τ	π	γ_i (biểu đồ 24.9)
H_2	33,3	12,8	$\frac{733,1}{33,3+8} = 17,5$	$\frac{300}{12,8+8} = 14,4$	1,09
N_2	126,1	33,5	$\frac{723,1}{126,1} = 5,73$	$\frac{300}{33,5} = 8,95$	1,14
NH_3	405,5	112,2	$\frac{723,1}{405,4} = 1,78$	$\frac{300}{112,2} = 2,69$	0,91

Biết γ_i và giá trị K_p từ bảng 25.1, theo hệ thức (25.43) ta tính được K_f. Việc tính toán tương tự đối với các áp suất khác nhau cho kết quả nêu ra ở bảng 25.3.

Bảng 25.3

Cân bằng phản ứng tổng hợp amoniac ở 450°C và các áp suất cao.

P, atm	γ_{H_2}	γ_{N_2}	γ_{NH_3}	$K_p \cdot 10^3$ th. nghiệm	$K_f \cdot 10^3$
10	1,003	1,005	0,997	6,59	6,53
30	1,01	1,014	0,991	6,76	6,55
50	1,015	1,024	0,985	6,90	6,57
100	1,03	1,047	0,970	7,25	6,57
300	1,09	1,14	0,910	8,84	6,62
600	1,18	1,33	0,83	12,94	7,27
1000	1,36	1,61	0,89	23,28	10,39

So sánh kết quả ở hai bảng (25.3) và (25.1) ta thấy ở áp suất thấp (P ≈ 1atm) $K_p \approx K_f$, trong điều kiện này khí xử sự gần lí tưởng. Khi tăng áp suất, K_p tăng rõ rệt chứng tỏ sự sai lệch của khí khỏi tính chất lí tưởng, còn K_f có giá trị hầu như không đổi cho đến áp suất P ≈ 300atm. Ở các áp suất cao hơn (> 500atm) K_f tăng rõ rệt, điều này chứng tỏ việc sử dụng nguyên lí tương ứng các trạng thái và biểu đồ (24.9) để tính hệ số hoạt độ chỉ cho kết quả chấp nhận được ở các áp suất dưới ≈ 500atm.

d) Phản ứng trong dung dịch. Nếu phản ứng (25.1) xảy ra trong dung dịch thì hằng số cân bằng được biểu diễn qua hoạt độ của các cấu tử :

$$K_a = \Pi a_i^{\nu_i} = \frac{a_1'^{\nu_1'} a_2'^{\nu_2'} \dots}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} \dots} \tag{25.21}$$

Vì hoạt độ a_i liên hệ với phân số mol N_i bởi hệ thức :

$$a_i = \gamma_i N_i \tag{25.47}$$

trong đó γ_i là hệ số hoạt độ, do đó ta có :

$$K_a = \frac{\gamma_1'^{\nu_1'} \gamma_2'^{\nu_2'} \dots}{\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2} \dots} \cdot \frac{N_1'^{\nu_1'} N_2'^{\nu_2'} \dots}{N_1^{\nu_1} N_2^{\nu_2} \dots} = K_\gamma \cdot K_N \tag{25.48}$$

Với

$$K_N = \frac{N_1'^{\nu_1'} N_2'^{\nu_2'} \dots}{N_1^{\nu_1} N_2^{\nu_2} \dots}; \quad K_\gamma = \frac{\gamma_1'^{\nu_1'} \gamma_2'^{\nu_2'} \dots}{\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2} \dots} \tag{25.49}$$

Trong các dung dịch thực (dung dịch đặc) K_a là hằng số, còn γ_i phụ thuộc nồng độ, do đó K_N cũng phụ thuộc nồng độ. Chỉ có trong dung dịch vô cùng loãng khi $\gamma_i \to 1$ thì $a_i = N_i$ và $K_a = K_N = \text{const}$.

Trong dung dịch loãng hằng số cân bằng thường được biểu diễn qua nồng độ C_i (mol/l) :

$$K_c = \frac{C_1'^{\nu_1'} C_2'^{\nu_2'} \dots}{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots} \tag{25.50}$$

Mối liên hệ giữa K_c và K_N có thể biểu diễn qua hệ thức :

$$K_N = \frac{N'^{\nu'_1}_1 N'^{\nu'_2}_2 \ldots}{N^{\nu_1}_1 N^{\nu_2}_2 \ldots} = \frac{C'^{\nu'_1}_1 C'^{\nu'_2}_2}{C^{\nu_1}_1 C^{\nu_2}_2} \left(\frac{V}{n_1 + n_2 + \ldots + n'_1 + n'_2 + \ldots}\right)^{\Delta\nu} = K_c \left(\frac{V}{\sum_{ni}}\right)^{\Delta\nu} \quad (25.51)$$

trong đó $\Delta\nu = \nu_1 + \nu'_2 + \ldots - \nu_1 - \nu_2 - \ldots$; $\sum n_i$ là tổng số mol các cấu tử.

Ví dụ 7. Tính K_N của phản ứng.

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O \quad (25.52)$$

ở 25°C, nếu hỗn hợp ban đầu gồm 1 mol axit axetic và 1 mol rượu etylic, và khi cân bằng có 0,667 mol axit axetic đã phản ứng.

Giải.

$$K_N = \frac{N_{este} N_{nước}}{N_{axit} N_{rượu}} = \frac{\left(\frac{0,667}{2}\right)\left(\frac{0,667}{2}\right)}{\left(\frac{0,333}{2}\right)\left(\frac{0,333}{2}\right)} = 4,00$$

Từ ví dụ trên, tính số mol este (n) khi cân bằng, nếu hỗn hợp ban đầu gồm 1 mol axit axetic và 0,5 mol rượu etylic.

$$K_N = 4,00 = \frac{(n/1,5)^2}{\left(\frac{1 - n}{1,5}\right)\left(\frac{0,5 - n}{1,5}\right)} = \frac{n^2}{(1 - n)(0,5 - n)} ;$$

$$n_1 = 0,442, \quad n_2 = 1,557$$

Vì n không thể lớn hơn 1,5, do đó chỉ có nghiệm n = 0,422 mol là chấp nhận được.

Trong ví dụ 7, phản ứng không kèm theo sự thay đổi số mol, do đó sự pha loãng không ảnh hưởng đến cân bằng.

Ví dụ 8 : Tính hằng số cân bằng K_N ở 100°C của phản ứng este hóa amilen bằng axit tricloaxetic, nếu hỗn hợp ban đầu gồm a mol axit và 1 mol amilen và khi cân bằng tạo thành n mol este :

$$CCl_3COOH(l) + C_5H_{10}(l) \rightleftharpoons CCl_3COOC_5H_{11}(l) \quad (25.53)$$

$$(a - n) \qquad (1 - n) \qquad (n)$$

a, mol :	2,15	4,12	4,48	6,63	6,80
n, mol :	0,762	0,814	0,820	0,838	0,889

Giải : Phản ứng (25.53) có $\Delta\nu = -1$, do đó áp dụng hệ thức (25.5) ta có :

$$K_N = \frac{N_{este}}{N_{axit} N_{amilen}} = \frac{\left(\frac{n}{V}\right)}{\left(\frac{a - n}{V}\right)\left(\frac{1 - n}{V}\right)} \left(\frac{\sum n_i}{V}\right) = \frac{n \sum n_i}{(a - n)(1 - n)} \quad (25.54)$$

Thay các giá trị a, n và $\sum n_i = a - n + 1$ vào biểu thức trên ta tính được $K_N = 5,86 \pm 0,22$. Sự không phụ thuộc của K_N vào nồng độ (sai số 3,7%) cho phép xem dung dịch là gần lí tưởng. Ta có nhận xét trong khi a tăng hơn 3 lần thì n tăng rất chậm (10%). Điều này có thể giải thích theo phương trình (25.59) : Việc a tăng kéo theo $\sum n_i = a - n + 1$ tăng, do đó để K_N = const thì n không thể tăng nhanh.

Đặc điểm của phản ứng trong dung dịch là sự có mặt của dung môi và các ảnh hưởng do dung môi gây ra, trong đó có ảnh hưởng của dung môi đến hằng số cân

bằng. Nguyên nhân do các dung môi có ảnh hưởng khác nhau đến hệ số hoạt độ của các chất có mặt trong phản ứng. Chẳng hạn phản ứng (25.27) phân hủy N_2O_4 trong pha khí ở 8°C có $K_c = 1{,}11 \cdot 10^{-3}$ ($K_p = 2{,}55 \cdot 10^{-2}$). Nếu tiến hành phản ứng trong dung môi clorofom thì ở cùng nhiệt độ, K_c giảm 100 lần so với trong pha khí.

Một ví dụ khác là khi nghiên cứu phản ứng đồng phân hóa một dẫn xuất của triazol trong các dung môi khác nhau (dung dịch loãng) người ta thấy K khác nhau hàng chục lần : trong ete $K_c = 0{,}046$ trong rượu metylic $K_c = 0{,}43$ trong benzen $K_c = 0{,}98$, trong clorofom $K_c = 3{,}12$.

Qua các ví dụ trên đây ta nhận thấy đối với dung dịch loãng hằng số cân bằng có thể tính qua K_N hoặc K_c và khi biết K_N hoặc K_c ta có thể tính ngược lại hiệu suất sản phẩm của phản ứng một cách dễ dàng.

Đối với dung dịch đặc, hằng số cân bằng cần tính qua K_a. Tuy nhiên việc tính ngược lại hiệu suất sản phẩm của phản ứng trong trường hợp này là khá phức tạp, vì ngoài K_a cần phải biết hệ số hoạt độ của tất cả các cấu tử phản ứng, mà việc xác định hệ số hoạt độ trong dung dịch thực là rất khó khăn và công phu.

e) Phản ứng dị thể. Phản ứng dị thể là phản ứng trong đó có các chất phản ứng hoặc sản phẩm nằm ở các pha khác nhau, thông thường là pha rắn và pha khí, ví dụ :

$$CaCO_3(r) \rightleftharpoons CaO(r) + CO_2(k).$$

hoặc pha lỏng và pha khí, ví dụ :

$$C_2H_4(k) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_2H_5OH(l)$$

Phương trình phản ứng dị thể có thể viết như sau :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \rho_1 B_1 + \rho_2 B_2 + \ldots \rightleftharpoons \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \rho_1' B_1' + \rho_2' B_2' \ldots$$

trong đó A_i, A'_i là các cấu tử ở pha khí, còn B_i, B'_i là các cấu tử ở pha ngưng tụ.

Trong trường hợp chung, hằng số cân bằng của phản ứng dị thể được biểu diễn qua hoạt áp f_i của các chất khí và hoạt độ a_i của các chất ở pha ngưng tụ :

$$K_{f,a} = \frac{f_1^{\nu_1'} f_2^{\nu_2'} \ldots a_1^{\rho_1'} a_2^{\rho_2'} \ldots}{f_1^{\nu_1} f_2^{\nu_2} \ldots a_1^{\rho_1} a_2^{\rho_2} \ldots} \qquad (25.55)$$

Nếu hỗn hợp khí là dung dịch khí lí tưởng thì hoạt áp bằng áp suất, $f_i = P_i$ cũng như nếu các chất ở pha ngưng tụ là các dung dịch rắn lí tưởng thì hoạt độ bằng phân số mol, $a_i = N_i$, trong trường hợp này ta có :

$$K_{f,a} = K_{p,N} = \frac{P_1^{\nu_1'} P_2^{\nu_2'} \ldots N_1^{\rho_1'} N_2^{\rho_2'} \ldots}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \ldots N_1^{\rho_1} N_2^{\rho_2} \ldots} \qquad (25.56)$$

Nếu $a_i = N_i = \text{const}$, ta có thể nhập chúng vào hằng số cân bằng, cũng như nếu các chất ở pha ngưng tụ là các chất tinh khiết thì $N_i = 1$, khi đó ta có thể viết :

$$K_p = \frac{p_1^{\nu_1'} p_2^{\nu_2'} \ldots}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \ldots} \qquad (25.57)$$

Trong trường hợp này "khối lượng tác dụng" của chất rắn hoặc chất lỏng không có mặt rõ ràng trong hằng số cân bằng. Đây là trường hợp thường gặp đối với cân bằng dị thể ở áp suất thấp.

Ví dụ 9 : Tính hằng số cân bằng K_a của phản ứng :

$$Ag_2O(r) \rightleftharpoons 2Ag(r) + \frac{1}{2} O_2\,(k) \qquad (25.58)$$

Ở 773K, nếu $V_{Ag}^{(r)} = 10{,}3 cm^3/mol$, $V_{Ag_2O}^{(r)} = 32{,}4 cm^3/mol$, $P_{O_2} = 388{,}3$ atm.

Giải : Vì phản ứng tiến hành ở áp suất cao, do đó hoạt áp của O_2 khác áp suất của nó và hoạt độ của Ag và Ag_2O khác đơn vị. Vì vậy cân bằng cần tính theo hệ thức :

$$K_a = \frac{a_{Ag}^2 f_{O_2}^{1/2}}{a_{Ag_2O}}$$

Theo hệ thức (24.44) ta có :

$$\lg a_{Ag} = \frac{V}{RT}(P - 1) = \frac{10{,}3 \cdot 10^{-3}}{0{,}082 \cdot 773}(388{,}3 - 1) \; ; \; a_{Ag} = 1{,}065$$

$$\ln a_{Ag_2O} = \frac{32{,}4 \cdot 10^{-4}}{0{,}082 \cdot 773}(388{,}3 - 1) \; ; \; a_{Ag_2O} = 1{,}219$$

Hoạt áp của oxi $f_{O_2} = \gamma_{O_2} \cdot P_{O_2}$, trong đó hệ số hoạt độ γ_{O_2} có thể tính từ biểu đồ 24.9 khi biết nhiệt độ thu gọn τ và áp suất thu gọn π. Đối với O_2 ta có $T_k = 154{,}4$K, $P_k = 49{,}7$ atm (xem bảng 24.1), do đó $\tau = 773/154{,}4 = 5$; $\pi = 388{,}3/49{,}7 = 7{,}8$, theo biểu đồ (24.9) tìm được $\gamma_{O_2} = 1{,}15$, $f_{O_2} = 1{,}15 \cdot 388{,}3 = 446$. Vậy

$$K_a = \frac{(1{,}065)^2(446)^{1/2}}{1{,}219} = 19{,}6$$

(trong lúc đó $K_f = \sqrt{446} = 21{,}1$, $K_p = \sqrt{388{,}3} = 19{,}7$). Ở đây K_f và K_p đều không dùng được, nhưng sở dĩ nó cho kết quả khá tốt chỉ vì có sự bù trừ lẫn nhau giữa hoạt độ của bạc và oxit.

Ví dụ 10 : Tính hằng số cân bằng của phản ứng :

$$\underset{(1-x)}{C(r)} + CO_2(k) \rightleftharpoons \underset{(2x)}{2CO(k)} \qquad (25.59$$

ở 1200K và P = 1atm, cho biết hiệu suất CO ở điều kiện đó là 98,5% mol của hỗn hợp cân bằng.

Giải : Ở áp suất thấp, P = 1atm, ta có a_c, γ_{CO} , $\gamma_{CO_2} = 1$.

Do đó hằng số cân bằng từ công thức (25.21) chuyển thành

$$K_a = K_f = K_p = \frac{P_1^{\nu'_1} P_2^{\nu'_2} \ldots}{P_1^{\nu_1} P_2^{\nu_2} \ldots} = K_N P^{\Delta\nu} = K_n \left(\frac{P}{\sum n_i}\right)^{\Delta\nu} \qquad (25.60)$$

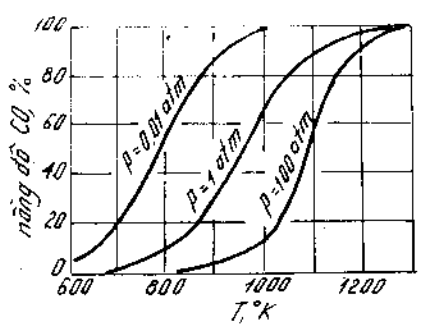
gọi 2x là số mol CO, 1 − x là số mol CO_2 ở hỗn hợp cân bằng, như vậy tổng số mol $\sum n_i = 1 + x$. Ta có :

$$\frac{2x}{1+x} 100 = 98{,}5 \; , \; x = 0{,}97$$

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{(2x)^2}{1-x}\left(\frac{1}{1+x}\right)^{2-1} = \frac{4x^2}{1-x^2} \; ,$$

$$K_p = 63{,}1$$

Sự phụ thuộc của hiệu suất phản ứng (%CO) vào nhiệt độ và áp suất được biểu diễn trên hình 25.1. Từ hình vẽ ta thấy rằng ở áp suất P = 1atm;



Hình 25-1
Nồng độ cân bằng của CO trong phản ứng $C + CO_2 = 2CO$

nếu T > 1200K thì pha khí gồm chủ yếu là khí CO, còn nếu T < 700K thì pha khí gồm chủ yếu là khí CO_2. Khi tăng áp suất, cân bằng phản ứng (25.59) chuyển về phía trái theo chiều giảm thể tích phù hợp với nguyên lí chuyển dịch cân bằng.

§26. QUAN HỆ GIỮA BIẾN THIÊN THẾ ĐẲNG ÁP VÀ HẰNG SỐ CÂN BẰNG. PHƯƠNG TRÌNH ĐẲNG NHIỆT CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Ta xét phản ứng (25.1) :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftharpoons \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots \qquad (25.1)$$

ở nhiệt độ và áp suất không đổi (T, P = const), nhưng trong trường hợp phản ứng chưa đạt cân bằng. Ái lực hóa học của các chất phản ứng được xác định bởi biến thiên thế đẳng áp ΔG của phản ứng. Vì biến thiên số mol của các cấu tử phản ứng tỉ lệ với hệ số tỉ lượng của chúng (hệ thức 25.3), do đó ở T, P = const ta có :

$$dG = \sum \mu_i dn_i = \sum \nu_i \mu_i dn$$

$$\frac{dG}{dn} = \Delta G = \sum \nu_i \mu_i \qquad (26.1)$$

ΔG chính là biến thiên thế đẳng áp của phản ứng quy về 1 mol sản phẩm. Ở đây khối lượng ban đầu của các chất được giả thiết là đủ lớn sao cho khi phản ứng xảy ra tạo thêm 1 mol sản phẩm thành phần của hệ có thể xem như không thay đổi. Khi đó hóa thế μ_i chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất $\mu_i = F(T, P)$.

Nếu các chất tham gia và tạo thành trong phản ứng đều là chất khí và được coi là khí lí tưởng thì ta có :

$$\mu_i = \mu_i^o (T) + RT\ln p_i \qquad (25.21)$$

Đại lượng p_i là áp suất riêng của cấu tử i (các chất tham gia và tạo thành trong phản ứng hóa học) khi phản ứng chưa đạt cân bằng. Do đó :

$$\Delta G = \sum \nu_i(\mu_i^o(T) + RT\ln P_i) = \sum \nu_i \mu_i^o(T) + RT\sum \nu_i \ln P_i \qquad (26.2)$$

Mặt khác, theo (25.7) : $-\dfrac{\sum \nu_i \mu_i(T)}{RT} = \ln K_p$

nên

$$\Delta G = RT(\sum \ln P_i^{\nu_i} - \ln K_p) =$$

$$= RT\ln\left[\frac{P_1^{\nu'_1} P_2^{\nu'_2} \ldots}{P_1^{\nu_1} P_2^{\nu_2} \ldots}\right]_{k.c.b} - RT\ln\left[\frac{P_1^{\nu'_1} P_2^{\nu'_2} \ldots}{P_1^{\nu_1} P_2^{\nu_2} \ldots}\right]_{c.b} \qquad (26.3)$$

Tương tự, nếu phản ứng xảy ra ở điều kiện nhiệt độ và thể tích không đổi (T, V = const), ta có :

$$\Delta F = RT(\sum \ln C_i^{\nu_i} - \ln K_c) \qquad (26.4)$$

Ở đây, C_i – nồng độ mol/lít của các cấu tử khi phản ứng chưa đạt cân bằng.

Hai phương trình (26.3) và (26.4) được gọi là phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff của phản ứng hóa học.

Trong trường hợp các chất phản ứng không tuân theo các định luật của khí lí tưởng, thì khi áp dụng phương trình (26.3) phải thay áp suất p_i bằng hoạt áp f_i, còn hằng số cân bằng K_p được thay bằng K_f. Tương tự như vậy khi áp dụng phương trình (26.4) cho phản ứng trong dung dịch đặc, phải thay nồng độ c_i bằng hoạt độ a_i, thay K_c bằng K_a.

Dựa vào phương trình đẳng nhiệt, có thể tính được ái lực hóa học của các chất phản ứng, chiều hướng và giới hạn của phản ứng trong điều kiện đã cho.

Ví dụ 1 : Ở 420°C hằng số cân bằng của phản ứng $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ có giá trị $K_c = 50$. Xét chiều hướng của phản ứng, khi nồng độ của các chất trong hỗn hợp ban đầu có các giá trị sau đây :

1. $[H_2] = 2mol/l$ $[I_2] = 5mol/l$, $[HI] = 10mol/l$
2. $[H_2] = 1,5mol/l$ $[I_2] = 0,25mol/l$, $[HI] = 5mol/l$
3. $[H_2] = 1mol/l$ $[I_2] = 2mol/l$, $[HI] = 10mol/l$

Giải : Áp dụng phương trình (26.4) vào phản ứng trên, ta có :

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} - \ln K_c \right)$$

Dựa vào biểu thức này, có thể xác định được giá trị của ΔF trong ba trường hợp đã cho, như sau :

1. $\Delta F = 1,987 \cdot 693 \cdot 2,303 \left(\lg \frac{10^2}{2 \cdot 5} - \lg 50 \right) = -2210$ cal,

2. $\Delta F = 1,987 \cdot 693 \cdot 2,303 \left(\lg \frac{5^2}{1,5 \cdot 0,25} - \lg 50 \right) = 396$ cal,

3. $\Delta F = 1,987 \cdot 693 \cdot 2,303 \left(\lg \frac{10^2}{1 \cdot 2} - \lg 50 \right) = 0$ cal.

Kết quả nhận được cho thấy : trong trường hợp thứ nhất, phản ứng tự diễn biến theo chiều thuận (vì $\Delta F < 0$) ; trong trường hợp thứ hai theo chiều nghịch (vì $\Delta F > 0$) và trong trường hợp thứ ba phản ứng nằm ở trạng thái cân bằng (vì $\Delta F = 0$).

Khi biết ái lực hóa học của các chất phản ứng, ta có thể so sánh khả năng tự diễn biến của các phản ứng khác nhau. Việc so sánh đó phải được thực hiện trong điều kiện như nhau (điều kiện chuẩn).

Người ta quy ước đối với phản ứng giữa các chất ngưng tụ (lỏng, rắn), điều kiện chuẩn là các chất đó nằm ở áp suất bằng 1 atm ; đối với các phản ứng tiến hành trong dung dịch hoặc trong pha khí, điều kiện chuẩn là hoạt độ hoặc hoạt áp của tất cả các chất tham gia phản ứng trong hỗn hợp đầu phải bằng đơn vị ; đối với khí lí tưởng, thì áp suất riêng của mỗi chất phải bằng 1 atm.

Ví dụ : Để thực hiện phản ứng :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

ở điều kiện tiêu chuẩn, phải tạo một hỗn hợp khí có áp suất chung bằng 3 atm trong đó $p_{N_2} = 1atm$, $p_{H_2} = 1atm$, $p_{NH_3} = 1atm$, rồi cho phản ứng tiến hành

Như vậy, đối với phản ứng :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots$$

thì điều kiện chuẩn là : $P^o_{A1} = P^o_{A2} = \ldots = P^o_{A'1} = P^o_{A'2} = \ldots = 1atm$

Trong điều kiện đó, trong hệ thức (25.3) số hạng $\sum \ln(P^o_1)^{\nu_1} = 0$ và phương trình đẳng nhiệt có dạng :

$$\Delta G^o = - RT\ln K_p \qquad (26.5)$$

$$\Delta F^o = - RT\ln K_c \qquad (26.6)$$

$$\Delta G^o = - RT\ln K_a \qquad (26.7)$$

Ở đây ΔG^o và ΔF^o – biến thiên thế đẳng áp và biến thiên thế đẳng tích của phản ứng trong điều kiện chuẩn.

Kết hợp hai hệ thức (26.3) và (26.5) ta được :

$$\Delta G - \Delta G^o = RT\ln\left[\frac{P_1^{\nu'_1}P_2^{\nu'_2}\ldots}{P_1^{\nu_1}P_2^{\nu_2}\ldots}\right]_{k.c.b} \qquad (26.8)$$

hoặc tổng quát hơn :

$$\Delta G - \Delta G^o = RT\ln\left[\frac{a_1^{\nu'_1}a_2^{\nu'_2}\ldots}{a_1^{\nu_1}a_2^{\nu_2}\ldots}\right]_{k.c.b} \qquad (26.9)$$

Các hệ thức (26.5) - (26.7) cho phép tính hằng số cân bằng thông qua biến thiên thế đẳng áp chuẩn ΔG^o của phản ứng, khi hoạt độ (áp suất) của mỗi cấu tử tham gia cũng như tạo thành đều được lấy bằng 1. Các hệ thức (26.8) và (26.9) cho phép tính biến thiên ΔG của phản ứng ở điều kiện bất kì. Nếu $\Delta G < 0$ phản ứng có khả năng xảy ra, nếu $\Delta G > 0$ phản ứng không tự diễn biến, nếu $\Delta G = 0$ phản ứng đạt cân bằng (xem ví dụ 1). Cần nhấn mạnh rằng ΔG^o không quyết định chiều của phản ứng ở điều kiện khác chuẩn. Phản ứng có $\Delta G^o > 0$ không quyết định chiều của phản ứng ở điều kiện khác chuẩn khác. Phản ứng có $\Delta G^o > 0$ vẫn có thể xảy ra nếu $\Delta G < 0$.

Ví dụ 2 : Tính ΔG^o_{298} của phản ứng (25.29) ở 25°C :

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \qquad (25.29)$$

cho biết hằng số cân bằng $K_P = \dfrac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} = 0{,}141$ (xem ví dụ 2, §25).

Giải : $\Delta G^o = -RT\ln K_p = -1{,}987 \cdot 298{,}1 \cdot 2{,}303\lg 0{,}141 = +1161\text{cal}$.

Ví dụ 3 : Tính ΔG^o_{298} của phản ứng $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ ngược với phản ứng trên.

Giải :

$$K_p = \frac{P_{N_2O_4}}{P^2_{NO_2}} = \frac{1}{0{,}141} = 7{,}09$$

$$\Delta G^o = -RT\ln K_p = -1{,}987 \cdot 298{,}1 \cdot 2{,}303\lg 7{,}09 = -1161\text{cal}$$

Ta thấy rằng đối với hai phản ứng ngược nhau thì K_p là nghịch đảo của nhau, còn ΔG^o có giá trị tuyệt đối bằng nhau nhưng trái dấu.

Ví dụ 4 : Tính K_P của phản ứng (26.10) ở 25°C :

$$C(\text{graphit}) + 2H_2(k) \rightleftharpoons CH_4(k) \qquad (26.10)$$

dựa vào các giá trị chuẩn cho ở bảng 23.1 (xem §23)

Giải : $\Delta H^o = -17889$ cal.

$$\Delta S^o = 44{,}50 - 2 \cdot 31{,}21 - 1{,}36 = -19{,}28 \text{ cal/K}$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = -17889 - 298{,}1\ (-19{,}28) = -12140 \text{ cal.}$$

$$\lg K_p = \frac{-\Delta G^o}{2{,}303RT} = \frac{12140}{2{,}303 \cdot 1{,}987 \cdot 298{,}1} = 8{,}91$$

$$K_p = 8{,}1 \cdot 10^8$$

Phản ứng tổng hợp metan ở nhiệt độ phòng có K_p rất lớn nhưng thực tế, không xảy ra vì không tìm thấy chất xúc tác thích hợp. Nếu nâng cao nhiệt độ có thể không cần đến chất xúc tác nhưng hằng số cân bằng lại quá bé làm giảm hiệu suất metan

Ví dụ 5: Tính áp suất tối thiểu của N_2O_4 (xem ví dụ 2) trong hỗn hợp với NO_2 có áp suất riêng bằng 1 atm, để cho phản ứng $N_2O_4 = 2NO_2$ có thể tự diễn biến ở 25°C.

Giải: Trong ví dụ 2, $\Delta G^\circ = 1161 > 0$, có nghĩa là ở điều kiện chuẩn ($P_{N_2O_4} = P_{NO_2} = 1atm$) phản ứng không tự diễn biến. Vì $P_{NO_2} = 1$ nên $P_{N_2O_4}$ phải có giá trị tối thiểu thỏa mãn hệ thức sau đây :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln\frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} = 1161 + 1,987.298,1.2,303\lg\frac{1^2}{P_{N_2O_4}} = 0$$

$$P_{N_2O_4} = 7atm$$

Vậy ở áp suất $P_{N_2O_4} > 7atm$, $\Delta G < 0$, phản ứng sẽ tự diễn biến.

§§27. SỰ PHỤ THUỘC CỦA HẰNG SỐ CÂN BẰNG VÀO NHIỆT ĐỘ. PHƯƠNG TRÌNH ĐẲNG ÁP VÀ ĐẲNG TÍCH CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Cân bằng hóa học là một cân bằng động, nghĩa là nó có thể chuyển dịch về phía này hoặc phía khác khi thay đổi các điều kiện bên ngoài, ví dụ nhiệt độ và áp suất.

Để thiết lập phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của hằng số cân bằng vào nhiệt độ, ta có thể lấy vi phân phương trình đẳng nhiệt (26.3) theo nhiệt độ và chú ý rằng các áp suất riêng phần P_1, P_2, P'_1, P'_2... đều cho trước không phụ thuộc vào nhiệt độ, ta được :

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = R\ln\frac{P''^{\nu''_1}_1 P''^{\nu''_2}_2 \ldots}{P'^{\nu'_1}_1 P'^{\nu'_2}_2 \ldots} - R\ln K_p - RT\frac{d\ln K_p}{dT} \qquad (27.1)$$

Thay giá trị của đạo hàm $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}$ tìm được vào phương trình Gibbs – Helmholtz :

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p \qquad (27.2)$$

Ta được :

$$\Delta G = \Delta H + RT\sum\ln p_i^{\nu_i} - RT\ln K_p - RT^2\left(\frac{d\ln K_p}{dT}\right)_p$$

Mặt khác $\Delta G = RT\sum\ln p_i^{\nu_i} - RT\ln K_p$

Từ đó suy ra :

$$\left(\frac{d\ln K_p}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (27.3)$$

Phương trình (27.3) có thể chứng minh bằng cách khác. Viết phương trình (27.2) cho trạng thái chuẩn và chia cả hai vế cho T^2, sau khi biến đổi ta được :

$$-\frac{\Delta H^\circ}{T^2}dT = \frac{-\Delta G^\circ dT + Td(\Delta G)}{T^2}$$

hoặc

$$-\frac{\Delta H^\circ}{T^2}dT = d\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)$$

Mặt khác, theo phương trình (26.5) ta có :

$$\Delta G^o = -RT\ln K_p$$

Suy ra : $$d\left(\frac{\Delta G^o}{T}\right) = -Rd\ln K_p$$

Vậy ta có : $$-\frac{\Delta H^o}{T^2}dT = -Rd\ln K_p$$

hoặc $$\left(\frac{d\ln K_p}{dT}\right)_P = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \qquad (27.3)$$

Vì hiệu ứng nhiệt phụ thuộc không đáng kể vào áp suất nên $\Delta H^o = \Delta H$.

Đối với khí thực, thay cho (27.3) ta có hệ thức :

$$\frac{d\ln K_f}{dT} = \frac{d\ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (27.4)$$

Nhưng khác với K_p, K_a và K_f không phụ thuộc áp suất.

Phương trình (27.3), biểu diễn sự phụ thuộc của hằng số cân bằng K_p vào nhiệt độ và hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở áp suất không đổi được gọi là *phương trình đẳng áp* của phản ứng hoá học. Cũng tương tự như vậy, đối với các phản ứng hoá học xảy ra ở thể tích không đổi, ta có các phương trình tương ứng.

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \qquad (27.5)$$

$$\frac{d\ln K_a}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \qquad (27.6)$$

Các phương trình (27.5) và (27.6) được gọi là *phương trình đẳng tích* của phản ứng hoá học.

Các phương trình (27.3) - (27.6) do Van't Hoff tìm ra đầu tiên, tuy cách chứng minh của ông không được chặt chẽ, do đó được gọi là các phương trình đẳng áp và đẳng tích Van't Hoff.

Từ phương trình đẳng áp và đẳng tích của phản ứng hoá học ta thấy rằng, đối với phản ứng thu nhiệt ($\Delta H > 0$ hoặc $\Delta U > 0$), thì K_p và K_c tăng khi tăng nhiệt độ. Đối với phản ứng phát nhiệt ($\Delta H < 0$ hoặc $\Delta U < 0$) K_p và K_c tăng khi giảm nhiệt độ và ngược lại ; còn đối với phản ứng không thu nhiệt cũng như không phát nhiệt ($\Delta H = 0$, $\Delta U = 0$), thì hằng số cân bằng không phụ thuộc vào nhiệt độ (hình 27.1). Các hệ thức (27.3)-(27.6) là biểu hiện một trong những trường hợp của nguyên lí chuyển dịch cân bằng Le Chatelier : "*khi tăng nhiệt độ, cân bằng chuyển dịch về phía thu nhiệt và ngược lại*". Ví dụ, phản ứng tổng hợp amoniac :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3, \qquad \Delta H^o_{298} = -11 \text{ kcal/mol}NH_3.$$

là phản ứng phát nhiệt, do đó $\frac{d\ln K_p}{dT} < 0$. Như vậy khi tăng nhiệt độ, giá trị của hằng số cân bằng của phản ứng giảm, lượng amoniac tạo thành giảm, cân bằng chuyển dịch về phía trái (phía thu nhiệt). Để tăng hiệu suất của phản ứng cần phải hạ thấp nhiệt độ. Nhưng ở nhiệt độ thấp, tốc độ phản ứng rất chậm. Vì vậy với việc sử dụng chất xúc tác, phản ứng thường được tiến hành ở 450°C.

Để xác định hằng số cân bằng ở một nhiệt độ nào đó khi đã biết hằng số cân bằng ở một nhiệt độ cho sẵn, ta có thể lấy tích phân các phương trình (27.3) - (27.6). Nếu giả thiết hiệu ứng nhiệt không phụ thuộc nhiệt độ (nghĩa là $\Delta C_p = 0$ và $\Delta C_v = 0$), lấy tích phân, ví dụ phương trình (27.3) ta được :

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H}{RT} + B = \frac{A}{T} + B \qquad (27.7)$$

$$\Delta H = -R \frac{d\ln K_p}{d(1/T)} \qquad (27.8)$$

$$\lg \frac{(K_p)_{T_2}}{(K_p)_{T_1}} = \frac{\Delta H}{4{,}575} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \qquad (27.9)$$

Theo hai hệ thức (27.7) hoặc (27.8), nếu dựng đồ thị $\lg K_p$ phụ thuộc 1/T thì đường biểu diễn là đường thẳng có độ dốc $tg\alpha = \Delta H/2{,}303R$. Dựa vào đồ thị này, hoặc nếu biết K_p ít nhất ở hai nhiệt độ, ta có thể xác định được ΔH của phản ứng. Biết ΔH dựa vào hệ thức (27.9) ta có thể tính được K_p ở nhiệt độ bất kì khi đã biết K_p ở một nhiệt độ cho sẵn.

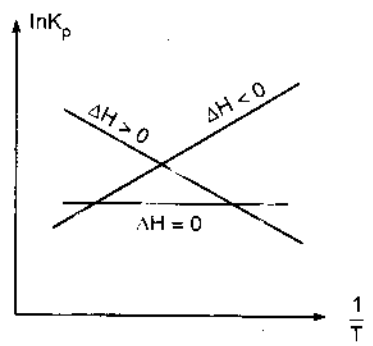
Ví dụ 1 : Dựa vào các số liệu cho ở bảng 27.1, tính ΔH của phản ứng :

$$H_2(k) + \frac{1}{2} S_2(k) \rightleftharpoons H_2S\ (k) \qquad (27.10)$$

Bảng 27.1

Hằng số cân bằng của phản ứng tạo thành H_2S ở các nhiệt độ khác nhau

T, K	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	$\ln K_p$
1023	9,775	2,025
1218	8,210	1,305
1362	7,342	0,902
1474	6,789	0,643
1667	5,999	0,257



Hình 27.1
Đồ thị $\ln K_p - 1/T$ đối với các phản ứng có hiệu ứng nhiệt ΔH khác nhau.

Giải : Dựng đồ thị $\ln K_p - \frac{1}{T} 10^4$.

Từ đồ thị ta tính được :

$$tg\alpha = \frac{2{,}025 - 0{,}257}{(9{,}775 - 5{,}999) \cdot 10^{-4}} = -\frac{\Delta H}{4{,}575} ; \quad \Delta H = -21.000 \text{ cal/mol}$$

Như vậy phản ứng (27.10) là phát nhiệt, khi tăng nhiệt độ K_p giảm nghĩa là cân bằng chuyển dịch về phía thu nhiệt.

Ví dụ 2 : Ở 500K, hằng số cân bằng của phản ứng.

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_3 \qquad (27.10')$$

có giá trị $K_p = 2,138 \cdot 10^5$. Tính K_p của phản ứng ở 700K, biết rằng trong khoảng nhiệt độ đó, hiệu ứng nhiệt của phản ứng có giá trị $\Delta H = -23,400$ Kcal/mol.

Giải : Áp dụng phương trình (27.9) vào phản ứng trên ta có :

$$\lg \frac{2,138 \cdot 10^5}{(K_p)_{700}} = \frac{23400}{4,575}\left(\frac{1}{500} - \frac{1}{700}\right)$$

$$\lg(K_p)_{700} = 2,407,\ (K_p)_{700} = 255$$

Sự tính toán chính xác hơn cho giá trị $(K_p)_{700} = 258$.

Nếu so sánh hai hệ thức (27.3) và (22.7) hoặc hai hệ thức (27.7) và (22.10) ta thấy chúng có dạng giống nhau. Sự giống nhau này không ngẫu nhiên, bởi vì áp suất hơi bão hòa có thể xem như hằng số cân bằng của quá trình bay hơi hoặc thăng hoa. Tuy nhiên quá trình bay hơi bao giờ cũng thu nhiệt ($\Delta H_{hh} > 0$), vì vậy đường biểu diễn lgP - 1/T có dạng xuống dốc (hình 27.1). Nói chung các phương trình có dạng như (27.3) và (22.17) rất phổ biến trong hoá lí. Ví dụ phương trình Arrhenius trong động hoá học mô tả sự phụ thuộc của hằng số tốc độ phản ứng vào nhiệt độ. Phương trình này có thể xem như mô tả sự phụ thuộc của nồng độ cân bằng của các phân tử hoạt hóa và nhiệt độ.

Giả thiết ΔH = const chỉ gần đúng trong một khoảng nhiệt độ nhất định. Nói chung ΔH là một hàm của nhiệt độ, nên khi lấy tích phân hệ thức (27.3) cần kể đến sự phụ thuộc của ΔH vào T, sự phụ thuộc đó được biểu diễn bởi phương trình Kirchhoff (7.56). Trong §23 ở chương trước ta đã khảo sát sự phụ thuộc của thế đẳng áp chuẩn ΔG_T^o vào nhiệt độ. Biết ΔG_T^o, dựa vào các hệ thức (26.5) - (26.7) ta dễ dàng tính được hằng số cân bằng.

Ví dụ 3 : Cho phản ứng :

$$CO(k) + H_2O(h) \rightleftharpoons CO_2(k) + H_2(k) \qquad (27.11)$$

Cho nhiệt dung của các cấu tử phụ thuộc nhiệt độ như sau :

$$C_{p,CO} = 6,3424 + 1,8363 \cdot 10^{-3}\,T - 0,2801 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$C_{p,H_2O} = 7,219 + 2,374 \cdot 10^{-3}T + 0,267 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$C_{p,CO_2} = 6,396 + 10,100 \cdot 10^{-3}T - 3,405 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$C_{p,H_2} = -6,9469 - 0,1999 \cdot 10^{-3}\,T + 0,4808 \cdot 10^{-6}\,T^2.$$

Cho $\Delta H_{298} = -9838$ cal/mol, $K_{p,298} = 9,926 \cdot 10^4$

Hãy tìm các biểu thức a) $\Delta H = f(T)$, b) $\lg K_p = f(T)$, c) Tính giá trị $K_{p,100}$ ở 1000K.

Giải : a) Biến thiên nhiệt dung của phản ứng

$$\Delta C_p = \sum C_{p,cuối} - \sum C_{p,đầu} = -0,219 + 5,690 \cdot 10^{-3}T - 2,911 \cdot 10^{-6}T^2$$

Theo phương trình Kirchhoff (7.54) ta có :

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p = -0,219 + 5,690 \cdot 10^{-3}T - 2,911 \cdot 10^{-6}T^2.$$

Lấy tích phân theo T được :

$$\Delta H = -0,219T + 2,845 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,9703 \cdot 10^{-6}T^3 + I.$$

Ở T = 298, 15K ΔH_{298} = -9838 cal, do đó I = - 10000 cal.

Vậy $\Delta H = -10000 - 0{,}219T + 2{,}845 \cdot 10^{-3}T^2 - 0{,}9703 \cdot 10^{-6}T^3$.

b) Thay ΔH vào (27.3) rồi lấy tích phân ta có

$$\ln K_p = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT = \frac{10000}{RT} - \frac{0{,}219}{R} \ln T + \frac{2{,}845 \cdot 10^{-3}}{R} \cdot T - \frac{4{,}852 \cdot 10^{-7}}{R} T_2 + I'.$$

Thay R = 1,9872 và chuyển sang logarit thập phân ta có :

$$\lg K_p = \frac{2185}{T} - 0{,}1102 \lg T + 0{,}6218 \cdot 10^{-3}T - 1{,}0604 \cdot 10^{-7}T^2 + I''$$

Ở T = 298,15K $K_{p,298} = 9{,}926 \cdot 10^4$, do đó, I'' = -2,234.

Vậy $\lg K_p = 2185 \frac{1}{T} - 0{,}1102 \lg T + 0{,}6218 \cdot 10^{-3}T - 1{,}0604 \cdot 10^{-7} T^2 - 2{,}234$

c) Ở T = 1000K, $\lg K_{p.1000} = 0{,}136$, $K_{p.1000} = 1{,}37$.

§28. SỰ PHỤ THUỘC CỦA HẰNG SỐ CÂN BẰNG VÀO ÁP SUẤT

Nếu các chất tham gia vào sản phẩm phản ứng là khí lí tưởng thì K_p không phụ thuộc áp suất, nhưng K_N lại phụ thuộc áp suất khi phản ứng kèm theo sự thay đổi số mol ($\Delta\nu \neq 0$). Hệ thức biểu diễn sự phụ thuộc này có thể chứng minh như sau.

Theo (25.17) ta có :

$$K_N = K_p P^{-\Delta\nu} \tag{25.17}$$

$$\ln K_N = \ln K_p - \Delta\nu \ln P$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial P}\right)_T = \frac{-\Delta\nu}{P} = \frac{-\Delta V}{RT} \tag{28.1}$$

trong đó ΔV - biến thiên thể tích của các khí do kết quả phản ứng.

Phương trình (28.1) biểu diễn sự phụ thuộc của hằng số cân bằng K_N của phản ứng hoá học vào áp suất. Từ phương trình này ta thấy, đối với những phản ứng không kèm theo sự thay đổi thể tích thì áp suất không ảnh hưởng đến hằng số cân bằng. Nếu phản ứng kèm theo sự thay đổi thể tích (thay đổi số mol) thì khi thay đổi áp suất cân bằng sẽ chuyển dịch. Nếu $\Delta V < 0$ thì $\frac{d\ln K_N}{dP} > 0$ còn nếu $\Delta V > 0$ thì $\frac{d\ln K_N}{dP} < 0$.

Ví dụ đối với phản ứng $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, $\Delta V < 0$ vì số mol giảm ($\Delta\nu = 2 - (1 + 3) = -2$), do đó $\frac{d\ln K_N}{dp} > 0$, nghĩa là khi tăng áp suất thì K_N tăng, nghĩa là cân bằng dịch chuyển về phía phải (phía giảm thể tích). Chính vì vậy phản ứng tổng hợp amoniác được tiến hành ở áp suất cao.

Như vậy phương trình (28.1) là biểu hiện một trường hợp của nguyên lí Le Chatelier về chuyển dịch cân bằng : "Khi tăng áp suất, cân bằng chuyển dịch về phía giảm thể tích (giảm số mol) và ngược lại".

Ví dụ 1 : Phản ứng phân huỷ PCl_5 ở 250°C và 1 atm có độ phân li $\alpha = 0{,}8$. Nếu đưa thêm khí nitơ vào hệ sao cho áp suất chung không đổi (1 atm), áp suất riêng

của N_2 bằng 0,9 atm, của các chất trong phản ứng bằng 0,1 atm thì α sẽ thay đổi như thế nào ? :

Giải :

$$\underset{1-\alpha}{PCl_5} \rightleftharpoons \underset{\alpha}{PCl_3} + \underset{\alpha}{Cl_2} \qquad (28.2)$$

Nếu gọi P là áp suất của các chất tham gia và sản phẩm phản ứng không có N_2, ta sẽ có :

$$P_{PCl_5} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P \; ; \; P_{PCl_3} = \frac{\alpha}{1+\alpha} P \; ; \; P_{Cl_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha} P \; ;$$

$$K_p = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{\alpha^2 P}{1-\alpha^2} \qquad (28.3)$$

Thay $\alpha = 0,8$, $P = 1$ ta được :

$$K_p = \frac{0,8^2 \cdot 1}{1 - 0,8^2} = 1,78$$

Sau khi đưa thêm N_2 vào thì $P = 0,1$, do đó :

$$K_p = 1,78 = \frac{\alpha^2 \cdot 0,1}{1-\alpha^2}$$

Giải ra được $\alpha = 0,973$ hoặc 97,3%.

Như vậy việc pha loãng bằng khí không tham gia vào phản ứng ở P = const tương đương với việc giảm áp suất của các cấu tử tham gia phản ứng, làm cho cân bằng chuyển dịch về phía tăng thể tích (tăng số mol).

§29. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG

1. Phương pháp thực nghiệm. Đó là phương pháp xác định trực tiếp giá trị của hằng số cân bằng khi biết thành phần của hỗn hợp phản ứng ở trạng thái cân bằng. Phương pháp này có nhược điểm là khó xác định trạng thái cân bằng thực của phản ứng và khó xác định được chính xác thành phần của hỗn hợp cân bằng.

Tiêu chuẩn dựa vào đó có thể khẳng định phản ứng đã đạt trạng thái cân bằng thực là giá trị không đổi của hằng số cân bằng khi cho phản ứng đạt đến trạng thái cân bằng từ hai phía khác nhau, hoặc là khi thay đổi nồng độ của các chất phản ứng trong một khoảng rộng. Khó khăn chủ yếu của việc xác định thành phần của hỗn hợp cân bằng là ở chỗ phải giữ nguyên được thành phần trong quá trình đo. Điều này có thể thực hiện được bằng cách xác định nồng độ các chất phản ứng thông qua một số tính chất vật lí tương ứng của hỗn hợp cân bằng (ví dụ chiết suất, tỉ trọng, độ hấp thụ ánh sáng, độ dẫn điện v.v...).

Để ngăn cản sự chuyển dịch cân bằng khi thay đổi nhiệt độ người ta thường làm lạnh nhanh hỗn hợp đến nhiệt độ mà ở đó tốc độ của phản ứng là rất nhỏ). Khi đó thành phần của hệ ta sẽ không thay đổi. Trong thực tế, phản ứng được tiến hành như sau :

Cho chất phản ứng vào bình kín, đun nóng tới nhiệt độ phản ứng, trong một thời gian cần thiết để đạt cân bằng Sau đó, làm lạnh thật nhanh, rồi phân tích thành phần của hỗn hợp bằng phương pháp thích hợp.

Cho hỗn hợp khí qua ống chứa chất xúc tác ở nhiệt độ phản ứng (chất xúc tác có tác dụng làm nhanh quá trình đạt đến cân bằng, nhưng không làm chuyển dịch

cân bằng, nghĩa là không ảnh hưởng tới thành phần của hỗn hợp cân bằng). Khí thoát ra được làm lạnh nhanh bằng cách cho đi qua mao quản rồi được thu lại để xác định thành phần. Từ đó có thể tính được hằng số cân bằng của phản ứng ở điều kiện nghiên cứu.

2. Tính hằng số cân bằng dựa vào giá trị ΔG^o chuẩn. Như đã biết, mối liên hệ giữa hằng số cân bằng và biến thiên thế đẳng áp chuẩn được biểu diễn bởi các hệ thức (26.5) - (26.7), ví dụ :

$$\Delta G^o = -RT \ln K_p \tag{26.5}$$

Mặt khác, ta có $\Delta G^o = \Delta H^o - T\,\Delta S^o$, nên ta có thể viết :

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \tag{29.1}$$

Như vậy, nếu biết biến thiên thế đẳng áp hoặc biến thiên entanpi và biến thiên entropi của phản ứng ở điều kiện chuẩn, sẽ xác định được hằng số cân bằng của phản ứng.

Trong §23 chương V ta đã nêu cách tính biến thiên thế đẳng áp của phản ứng. Nếu phản ứng tiến hành ở 25°C ta có thể sử dụng hệ thức (23.6) và bảng các giá trị chuẩn 23.1 để tính ΔG^o_{298}.

Nếu phản ứng tiến hành ở nhiệt độ bất kì, ta có thể sử dụng một trong các hệ thức (23.14) (23.16), (23.19) (23.22) (23.24) để tính ΔG^o_T. Biết ΔG^o_T, dựa vào các hệ thức (26.5) - (26.7) dễ dàng tính được hằng số cân bằng.

3. Tính hằng số cân bằng dựa vào thế đẳng áp thu gọn. Theo hệ thức (23.37) ta có :

$$\Delta G^o_T = \Delta H^o_o - T\Delta\left(-\frac{G^o_T - H^o_o}{T}\right) \tag{23.37}$$

Vì $\Delta G^o_T = -RT\ln K$, do đó

$$\ln K = 2{,}303\lg K = -\frac{1}{R}\left[\frac{\Delta H^o_o}{T} - \Delta\left(-\frac{G^o_T - H^o_o}{T}\right)\right] \tag{29.2}$$

Cũng tương tự như vậy, từ hệ thức (23.42)

$$\Delta G^o_T = \Delta H^o_{298} - T\Delta\left(-\frac{G^o_T - H^o_{298}}{T}\right) \tag{23.42}$$

ta rút ra :

$$\ln K = 2{,}303\lg K = -\frac{1}{R}\left[\frac{\Delta H^o_{298}}{T} - \Delta\left(-\frac{G^o_T - H^o_{298}}{T}\right)\right] \tag{29.3}$$

Trong ví dụ 3 ở §23 đã nêu cách tính ΔG^o_T dựa vào thế đẳng áp thu gọn và hiệu ứng nhiệt ở 0K. Ở đây chỉ nêu thêm một số ví dụ tính hằng số cân bằng.

Ví dụ 1 : Tính K_p của phản ứng hiđro hoá propilen ở 600K và so sánh với giá trị $\lg K_p = 3{,}79$ tính bằng thực nghiệm.

Giải : Đối với cân bằng :

$$C_3H_6 + H_2 \rightleftharpoons C_3H_8$$

áp dụng hệ thức (29.2) và sử dụng bảng 23.3 ta có :

$$\lg K_p = -\frac{1}{2{,}303R}\left[\frac{\Delta H_o^o}{T} - \Delta\left(-\frac{G_T^o - H_o^o}{T}\right)\right]$$

$$\Delta H_o^o = (\Delta H_o^o)_{C_3H_8} - (\Delta H^o)_{C_3H_6} - (\Delta H^o)_{H_2} = -19440 - 8580 = -28020$$

$$\Delta\left(-\frac{G_T^o - H_o^o}{T}\right) = \left(-\frac{G_T^o - H_o^o}{T}\right)_{C_3H_8} - \left(-\frac{G_T^o - H_o^o}{T}\right)_{C_3H_6} - \left(-\frac{G_T^o - H_o^o}{T}\right)_{H_2} =$$

$$= 63{,}13 - 63{,}3 - 29{,}203 = -29{,}373.$$

$$\lg K_p = -\frac{1}{2{,}303 \cdot 1{,}987}\left[-\frac{28020}{600} + 29{,}373\right] = 3{,}787\ ;\ K_p = 6{,}124 \cdot 10^3$$

So với giá trị thực nghiệm ta thấy kết quả nhận được khá tốt.

Ví dụ 2 : Tính K_p của phản ứng hình thành HCl từ các đơn chất ở 25°C theo phương pháp trên.

Giải : Đối với cân bằng :

$$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl \qquad (29.5)$$

Áp dụng hệ thức (29.2) và sử dụng bảng 23.3 ta có :

$$\lg K_p = -\frac{1}{2{,}303 \cdot 1{,}987}\left[\frac{2(-21984)}{298{,}15} - 2(37{,}734) + 45{,}951 + 24{,}423\right] = 33{,}339\ ;$$

$$K_p = 2{,}18 \cdot 10^{33}.$$

4. Phương pháp tổ hợp các cân bằng.

Trong trường hợp không thể xác định được thế đẳng áp hình thành của một chất nào đó trong phản ứng thì ta không thể xác định được biến thiên thế đẳng áp chuẩn của phản ứng đó. Tuy nhiên, phản ứng khảo sát có thể được xem là tổ hợp của một số phản ứng khác. Ta có thể dựa vào biến thiên thế đẳng áp chuẩn của các phản ứng này để xác định biến thiên thế đẳng áp chuẩn của phản ứng khảo sát. Nói cách khác, có thể dựa vào hằng số cân bằng của các phản ứng hợp thành để xác định hằng số cân bằng của phản ứng tổ hợp. Đó là nội dung của phương pháp tổ hợp các cân bằng.

Ví dụ 3 : Cho hỗn hợp khí : $CO_2 + CO + H_2O + H_2 + O_2$, trong đó xảy ra đồng thời ba phản ứng :

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2, \qquad \Delta G_I^o = -RT\ln K_{p_I} \qquad (I)$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O, \qquad \Delta G_{II}^o = -RT\ln K_{p_{II}} \qquad (II)$$

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O, \qquad \Delta G_{III}^o = -RT\ln K_{p_{III}} \qquad (III)$$

Cho $K_{pI} = 7{,}33 \cdot 10^{-8}$, $K_{pII} = 3{,}94 \cdot 10^{-8}$, hãy tính K_{pIII}.

Giải : Vì phản ứng (II) là tổng cộng của hai phản ứng (I) và (II), nên ta có $\Delta G_{II}^o = \Delta G_I^o + \Delta G_{III}^o$.

Từ đó ta suy ra : $RT\ln K_{pII} = RT\ln K_{pI} + RT\ln K_{pIII}$

hoặc : $K_{pII} = K_{pI} \cdot K_{pIII}$.

Suy ra : $$K_{pIII} = \frac{K_{pII}}{K_{pI}} = \frac{3{,}94 \cdot 10^{-8}}{7{,}33 \cdot 10^{-8}} = 0{,}54$$

Như vậy hằng số cân bằng của phản ứng tổng cộng bằng tích số các hằng số cân bằng của các phản ứng hợp thành. Nếu thiết lập được tổ hợp của một số phản ứng ta có thể tính được hằng số cân bằng một phản ứng bất kì trong tổ hợp đó, nếu biết hằng số cân bằng của các phản ứng khác.

5. Tính hằng số cân bằng dựa vào nguyên lí III của nhiệt động học.

Như ta đã biết, giữa hằng số cân bằng và công cực đại hay công cực đại hữu ích liên hệ với nhau bằng các phương trình :

$$A_{max} = RT\ln K_c$$

$$A'_{max} = RT\ln K_p$$

Nếu biết công cực đại của phản ứng, sẽ tính được hằng số cân bằng. Việc xác định công cực đại của phản ứng có thể thực hiện được, dựa vào nguyên lí III của nhiệt động học. Như vậy, dựa vào nguyên lí III của nhiệt động học có thể tính hằng số cân bằng của phản ứng hoá học. Vấn đề này được trình bày ở chương sau.

BÀI TẬP

1. Xác định thành phần cân bằng của hệ phản ứng :

$$FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$$

Biết rằng ở nhiệt độ t = 1370°C, $\lg K_p = 0,58$

2. Xác định hằng số cân bằng K_p của phản ứng

$$PbS + H_2 \rightleftharpoons Pb + H_2S$$

cho biết $\Delta G^o_{H_2S} = -7840$ cal/mol, $\Delta G^o_{PbS} = -15275$ cal/mol

3. Xác định hằng số cân bằng K_p của phản ứng :

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3$$

Ở 700K, cho biết ở 500K $K_p = 2,138 . 10^5$ và hiệu ứng nhiệt $\Delta H = 23400$ cal/mol.

4. Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng :

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$$

cho biết sự phụ thuộc cửa hằng số cân bằng vào nhiệt độ của những phản ứng sau đây :

$$HCOOCH_3 + 2H_2 \rightleftharpoons 2CH_3OH \; ; \quad \lg K_p = -\frac{3149}{T} + 5,43$$

và

$$CH_3OH + CO \rightleftharpoons HCOOCH_3 \quad ; \quad \lg K_p = -\frac{1835}{T} + 6,61$$

Từ giá trị hiệu ứng nhiệt tính được, có thể rút ra kết luận gì về sự phụ thuộc của hằng số cân bằng K_p vào nhiệt độ.

5. Một trong những phương pháp điều chế clo trong công nghiệp là dựa vào phản ứng :

$$4HCl + O_2 \xrightarrow{CuCl_2, 500K} 2Cl_2 + 2H_2O$$

Sự phụ thuộc của hằng số cân bằng K_p vào nhiệt độ có dạng :

$$\lg K_p^2 = \frac{8000}{T} - \lg T + 10$$

Xác định hiệu ứng nhiệt ΔH và biến thiên nhiệt dung ΔC_p của phản ứng ở 500K.

6. Ở điều kiện thích hợp, phân tử iot phân li thành nguyên tử, làm thay đổi áp suất của hệ. Hãy tính hằng số cân bằng K_p của phản ứng phân li đó ở 800°C, biết rằng ở nhiệt độ này áp suất hơi bão hoà của iot nguyên chất P_o = 0,3153 atm và áp suất hơi của hệ là p = 0,3429 atm. Tính áp suất để cho 99% phân tử iot phân li thành nguyên tử ở nhiệt độ trên.

7. Tính áp suất riêng phần của khí NO trong không khí, khi phản ứng.

$$N_{2(khí)} + O_{2(khí)} \rightleftharpoons 2NO_{(khí)}$$

đạt được cân bằng ở 1 atm và 2000K. Biết rằng đối với phản ứng trên $\Delta C_p = 0$, ΔH^o_{298} = 43,200 cal, ΔG^o_{298} = 41,438 cal.

8. Xác định độ ẩm của không khí để cho các tinh thể $BaCl_2 . H_2O$ rắn tồn tại ở trạng thái bền ở 25°C. Biết rằng ΔG^o chuẩn của $BaCl_2$ rắn, H_2O hơi, $BaCl_2 . H_2O$ rắn và $BaCl_2 . 2H_2O$ rắn có giá trị tương ứng là −193,8 ; −54,6 ; −253,1 ; và − 309,7 kcal/mol, áp suất hơi của nước ở 25°C là $3,1 . 10^{-2}$ atm.

9. Ở nhiệt độ 420°C, người ta cho 7,46g iot (I_2) và 16,2g hiđro (H_2) vào 1 bình có thể tích 1000l. Khi phản ứng đạt được cân bằng thì nhận được 721g HI.

Tìm lượng HI được tạo thành, nếu thêm vào hỗn hợp ban đầu 100gI_2 và 5gH_2.

10. Có thể kết tủa PbS được không từ dung dịch, có $[Pb^{2+}] = 10^{-2}$ iong/l và $[S^{2-}] = 10^{-22}$ iong/l, nhận được bằng cách hoà tan bão hoà khí H_2S vào dung dịch với sự có mặt của dung dịch đệm thích hợp. Biết rằng ΔG^o_{298} của Pb^{2+}, S^{2-} và PbS rắn có giá trị là −5,81 ; + 20,0 và −22,15 kcal/mol.

11. Xuất phát từ phương trình $\Delta G^o = -RT\ln K_p$, chứng minh phương trình $\ln K_p = -\frac{\Delta H^o}{RT} + B$, trong đó B là hằng số.

12. Độ phân li của hơi nước :

$$H_2O = H_2 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (1)$$

và của CO_2 :

$$CO_2 = CO + \frac{1}{2}O_2 \qquad (2)$$

ở T = 1500K có giá trị $\alpha_1 = 2,21 . 10^{-4}$ và $\alpha_2 = 4,8 . 10^{-4}$ xác định hằng số cân bằng của phản ứng.

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

ở nhiệt độ trên.

13. Tính hằng số cân bằng K_p của phản ứng

$$3C_2H_{2(khí)} \rightleftharpoons C_6H_{6(khí)}$$

Biết rằng ΔG^o_{298} của C_2H_2 và C_6H_6 có giá trị tương ứng là 50 và 29,76 kcal/mol. Trong thực tế có thể sử dụng phương pháp này để điều chế C_6H_6 được không ?

14. Hằng số cân bằng của phản ứng :

$$Fe_3O_{4(r)} + CO \rightleftharpoons 3FeO_{(r)} + CO_2$$

ở 600°C là K_p = 1,15. Hỗn hợp gồm có 1mol Fe_3O_4, 2mol CO, 0,5 mol FeO và 0,3 mol CO_2 được nung đến nhiệt độ trên ở áp suất 5atm. Xác định nồng độ mỗi chất khi cân bằng.

15. Giải thích tại sao có thể bỏ qua nồng độ của các chất rắn và các chất lỏng nguyên chất, khi tính hằng số cân bằng của các phản ứng dị thể.

16. Tìm hiệu ứng nhiệt của phản ứng :

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

Khi biết hằng số cân bằng của phản ứng ấy ở 1100K giảm 0,32% ứng với 1°. So sánh kết quả nhận được với kết quả tính toán, khi biết sinh nhiệt của CO, H_2O (hơi) và CO_2 là -26,909 ; -59,384 và -94,634 cal/mol.

17. Hằng số cân bằng của phản ứng :

$$2C_2H_5OH_{(hơi)} \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_{5(hơi)} + 2H_2$$

trong khoảng nhiệt độ 181 - 220°C, được biểu diễn bằng phương trình

$$\lg K_p = -\frac{2100}{T} + 4,66$$

Xác định sinh nhiệt của $CH_3COOC_2H_5$, nếu biết sinh nhiệt của C_2H_5OH là - 56,510 cal/mol.

18. Đối với phản ứng :

$$Sb_2S_3 + 3CO \rightleftharpoons 2Sb + 3COS$$

ta có :

T(K)	1093	1495	1297
K_p	0,01205	0,0150	0,0208

a) Tìm phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của K_p vào nhiệt độ.

b) Ở nhiệt độ nào $K_p = 0,03$.

19. Xác định ΔG_{1000} của phản ứng

$$2C + 2H_2 \rightarrow C_2H_4.$$

Biết rằng :

$$\Delta G^o_{C-C} = 28,024 + 2,75T\ln T - 1,4 \cdot 10^{-3}T^3 - 0,80.10^{-6}T^3 - 24,86\ T$$

$$\Delta G^o_{C-H} = -3344,5 + 2,97\ T\ln T - 2,25 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,188 \cdot 10^{-6}T^3 - 13,68T.$$

So sánh kết quả nhận được với giá trị chính xác của nó là 28249 cal/mol.

20. Cho phản ứng :

$$FeO_{(r)} + CO_{(k)} \rightleftharpoons Fe_{(r)} + CO_{2(k)} \quad (1)$$

$$Fe_3O_{4(r)} + CO_{(k)} \rightleftharpoons 3FeO_{(r)} + CO_{2(k)} \quad (2)$$

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

Biết rằng :

t^oC	600	700	800	900	1000
K_{p1}	0,871	0,678	0,552	0,466	0,403
K_{p2}	1,15	1,77	2,54	3,43	4,42

Ở nhiệt độ nào thì Fe, FeO, Fe_3O_4, CO và CO_2 nằm ở trạng thái cân bằng :

21. Phản ứng :

$$3Fe_2O_{3(r)} \rightleftharpoons 2Fe_3O_{4(r)} + \frac{1}{2}O_{2(k)}$$

có ΔH^o_{298} = 55,5 kcal và ΔG^o_{298} = 46,5 kcal

Xác định K_p của phản ứng ở 25 và 125°C.

22. Các chất tham gia và tạo thành trong phản ứng :

$$AB_2 \rightleftharpoons A + 2B$$

đều là khí lí tưởng. Người ta cho 0,4 mol AB_2 vào một bình có thể tích 10 lít. Sau khi đạt được trạng thái cân bằng, áp suất và nhiệt độ hỗn hợp là 1,20 atm và 300K.

Xác định K_p của phản ứng ấy.

23. Người ta trộn 0,1 mol SO_2 và 0,1 mol SO_3 trong 1 bình 2 lít ở 25°C. Sau khi phản ứng :

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

đạt được cân bằng, áp suất của hệ là 2,78 atm. Hãy xác định :

a) Nồng độ phân số mol của O_2 khi cân bằng ;

b) Hằng số cân bằng K_p ở nhiệt độ trên,

c) Độ phân li của SO_3, với giả thiết là trong bình lúc đầu chỉ có 0,1 mol SO_3, không có O_2 và SO_2.

Coi SO_3, SO_2 và O_2 là khí lí tưởng.

CHƯƠNG VII

NGUYÊN LÍ III CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

§30. ĐẶT VẤN ĐỀ

Năm 1906 Nernst đã đưa ra định lí mới về nhiệt được gọi là định lí nhiệt của Nernst. Định lí này không xuất phát từ hai nguyên lí I và II của nhiệt động học, mà là một nguyên lí độc lập với hai nguyên lí đó nên được gọi là nguyên lí III của nhiệt động học.

Về mặt lịch sử, định lí Nernst xuất hiện khi giải quyết vấn đề về ái lực hoá học. Như ta đã biết, ái lực hoá học được xác định bằng biến thiên thế đẳng áp ΔG của phản ứng hoá học :

Như đã xét ở mục 23, việc lấy tích phân phương trình Gibbs – Helmholtz :

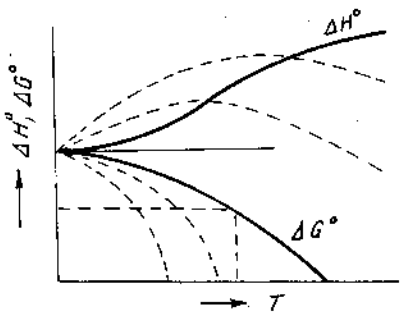
$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \qquad (30.1)$$

đã dẫn đến hệ thức :

$$\Delta G = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + JT \qquad (30.2)$$

(xem hệ thức (23.12) ; trong đó J là hằng số tích phân. Sự xuất hiện hằng số tích phân J làm cho đại lượng ΔG trở thành không đơn vị (không xác định). Điều này thấy rõ trên

giản đồ ở hình 30.1. Nhìn vào giản đồ ta thấy, trong khi đường biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ $\Delta H = f(T)$ là hoàn toàn xác định theo phương trình Kirchhoff thì đường biểu diễu sự phụ thuộc của ΔG vào nhiệt độ là không xác định, vì tùy theo giá trị tùy ý của JT mà ta nhận được một chùm đường cong (chấm chấm), trong đó chỉ có một đường ứng với giá trị thực của hàm $\Delta G = f(T)$. Muốn loại trừ hằng số bất định J trong phương trình (30.2) phải biết ít nhất một giá trị của ΔG ở một nhiệt độ cho sẵn. Dĩ nhiên, độ chính xác của J bị hạn chế bởi độ chính xác của giá trị ΔG cho sẵn (xem ví dụ 2, mục 23, hệ thức (23.26)).



Hình 30.1
Sự phụ thuộc của ΔH° và ΔG° vào nhiệt độ

Như vậy, xuất phát từ hai nguyên lí I và II (vì từ hai nguyên lí này mà thiết lập được phương trình Gibbs – Helmholhz) sẽ không thể giải quyết được vấn đề tính công cực đại của phản ứng hóa học, nếu chỉ biết sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt của phản ứng vào nhiệt độ. Muốn giải quyết được vấn đề phải đưa thêm vào một giả thuyết mới không suy từ nguyên lí I và nguyên lí II của nhiệt động học, đó là định lí nhiệt của Nernst.

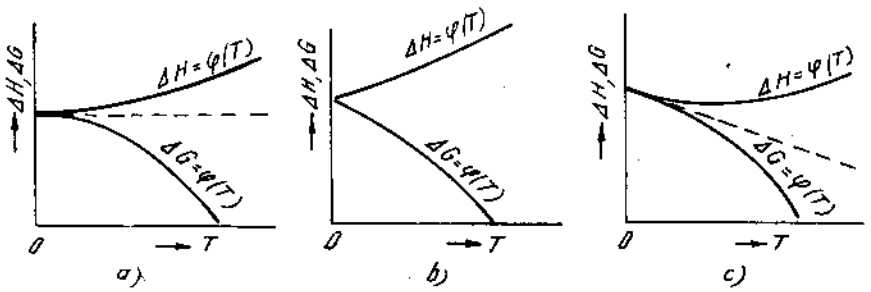
§31. ĐỊNH LÍ NHIỆT CỦA NERNST

Từ phương trình Gibbs – Henlmholhz (30.1) ta thấy chỉ khi nào T = OK thì $\Delta G = \Delta H$. Tuy nhiên, Nernst đã dựa vào các dữ kiện thực nghiệm rất phong phú về tính chất của vật chất ở nhiệt độ thấp (gần 0 K), đưa ra một kết luận có tính chất định đề, được phát biểu như sau :

Đối với những hệ ngưng tụ, cấu tạo từ những chất trạng thái tinh thể đồng nhất và nguyên chất, và giữa chúng không tạo thành dung dịch rắn thì hệ thức $\Delta G = \Delta H$ được thỏa mãn không những ở T = 0 K, theo đòi hỏi của nguyên lí II mà còn được nghiệm đúng ở những nhiệt độ gần 0 K, nghĩa là :

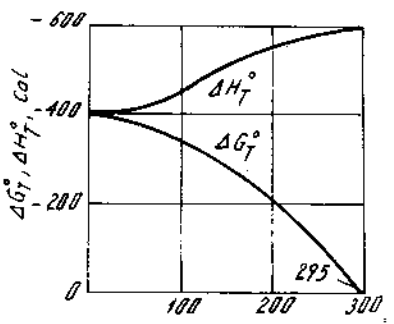
$$(\Delta G)_{T \to 0} = (\Delta H)_{T \to 0} \qquad (31.1)$$

Tuy nhiên theo phương trình (30.1), hệ thức (31.1) chỉ có thể được thỏa mãn, nếu khi $T \to 0$ thì $\partial(\Delta G)/\partial T \to 0$ nhanh hơn quy luật tuyến tính, nghĩa là đồng thời với (31.1) phải thỏa mãn hệ thức :



Hình 31–1.
Các đường cong $\Delta H = \varphi(T)$ và $\Delta G = \varphi(T)$; a) đúng ; b) và c) không đúng

Điều này có nghĩa là hai đường cong ΔH và ΔG trên hình 30.1 phải có tiếp tuyến chung tại T = 0 và tiếp tuyến đó phải nằm ngang song song với trục nhiệt độ. Để dễ hình dung, trên hình 31.1 vẽ 3 cặp đường cong ΔG và ΔH gặp nhau tại T = 0, trong đó chỉ có hình a là phù hợp với định lí Nernst.



Hình 31-2.

Sự phụ thuộc của ΔG_T° và ΔH_T của quá trình $Sn(\beta) = Sn(\alpha)$ vào nhiệt độ

Định lí nhiệt của Nernst chỉ khẳng định rằng ở gần nhiệt độ không tuyệt đối, hai đường ΔG và ΔH có tiếp tuyến chung nằm ngang nhưng không thể chỉ ra khoảng nhiệt độ khi hai đường đó nhập làm một. Chúng ta chỉ có thể nói rằng nếu đạo hàm $\partial(\Delta G)/\partial T$ càng bé nghĩa là theo (30.1) hiệu ΔG - ΔH càng bé thì khoảng nhiệt độ ứng với ΔG = ΔH càng rộng. Đối với các phản ứng hóa học xảy ra trong các hệ ngưng tụ thì hai đường ΔG và ΔH bắt đầu tách ra ở nhiệt độ khá thấp, còn đối với quá trình xảy ra nhờ năng lượng hạt nhân (phân hủy phóng xạ) thì trong thực tế ΔG = ΔH ở mọi nhiệt độ.

Để làm ví dụ, trên hình 31.2 vẽ các đường ΔG và ΔH của phản ứng chuyển dạng thù hình :

$$Sn\ (\beta) = Sn\ (\alpha)$$

Ở áp suất thường và nhiệt độ T = 295K, $\Delta G^\circ = 0$. Nếu T < 295K thì $\Delta G^\circ < 0$ nghĩa là cân bằng chuyển về phía phải, thiếc trắng (β) chuyển thành thiếc xám (α) dạng bột. Tốc độ của quá trình này tăng lên khi có mầm khơi mào. Các mầm này xuất hiện ở nhiệt độ khá thấp (- 48°C). Vì vậy sau những mùa rất lạnh ở xứ lạnh nhiều đồ dùng bằng thiếc bị vụn ra, người ta gọi đó là bệnh dịch thiếc.

§32. MỘT SỐ HỆ QUẢ CỦA ĐỊNH ĐỀ NERNST

1. Tính chất của entropi ở gần 0K

Biểu thức (31.2) có thể viết dưới dạng :

$$\lim_{T\to 0}\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P = 0 \qquad (32.1)$$

Mặt khác, ta có $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$, do đó $\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P = -\Delta S$

Suy ra

$$\lim_{T\to 0}\Delta S = 0 \qquad (32.2)$$

nghĩa là gần nhiệt độ không tuyệt đối (O K) tất cả các quá trình đẳng nhiệt không làm thay đổi giá trị entropi của hệ. Planck đã mở rộng kết luận này khi ông đưa ra giả thuyết cho rằng khi T → 0, không những ΔS = 0 mà bản thân giá trị entropi của các chất nguyên chất ở trạng thái tinh thể hoàn chỉnh cũng bằng không (S_o = 0 ở T = 0 K). Đó là định đề Planck.

Định đề Planck chỉ hoàn toàn đúng đối với những chất mà tinh thể của chúng được hình thành một cách lí tưởng, nghĩa là trong mạng lưới tinh thể của các chất đó, các nguyên tử nằm ở các nút theo trật tự lí tưởng. Ở 0K xác suất nhiệt động của trạng thái này ở giá trị bằng một (W = 1), do đó theo công thức Boltzmann $S_o = k\ln W = 0$.

Đối với các tinh thể thực được tạo thành và làm lạnh trong những điều kiện không cân bằng thì cấu trúc của chúng không phải là lí tưởng mà có các khuyết tật, ví dụ một số nguyên tử không nằm ở nút mạng lưới, do đó entropi của tinh thể thực ở 0 K có giá trị lớn hơn không.

Dựa vào định đề Planck ta có thể tính được giá trị entropi tuyệt đối của các chất như đã trình bày ở §16 (chương III).

2. Tính chất của nhiệt dung ở gần 0K

Từ định nghĩa nhiệt dung :

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \text{ và } C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

ta nhận được :

$$S = \int_0^T \frac{C_v dT}{T} \text{ và } S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \tag{32.3}$$

Như vậy để tính entropi cần biết sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ. Điều này giải thích vì sao vấn đề nhiệt dung đã chiếm một vị trí quan trọng trong hóa lí đầu thế kỉ XX và thu hút sự quan tâm của nhiều nhà bác học như Einstein, Debye, Born, Cramers v.v...

Theo hệ thức (32.3) khi $T \to 0$ nhiệt dung C_v và C_p phải tiến đến không, nghĩa là :

$$\lim_{T\to 0} C_v = 0 \text{ và } \lim_{T\to 0} C_p = 0 \tag{32.4}$$

Sở dĩ như vậy, vì ở $T \neq 0$ ta có thể biểu diễn C_v hoặc C_p dưới dạng :

$$C_v = a + bT + \ldots$$

do đó từ (32.3) ta nhận được :

$$S = a\ln T\Big|_0^T + bT + \ldots$$

Nếu khi $T \to 0$, $C_v \neq 0$ thì rõ ràng theo hệ thức này $S \to -\infty$, điều này mâu thuẫn với định lí Nernst. Vậy hệ thức (32.4) là hệ quả của định lí Nernst.

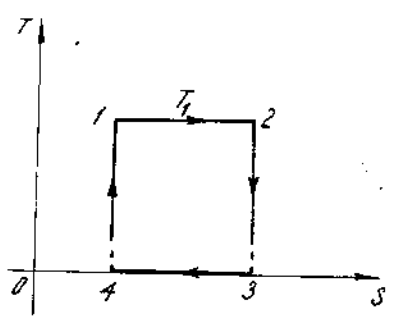
3. Nguyên lí không thể đạt được nhiệt độ không tuyệt đối

Giả thiết có thể đạt được nhiệt độ không tuyệt đối, khi đó ta có thể tưởng tượng một động cơ làm việc giữa nguồn nóng $T_1 = T$ và nguồn lạnh $T_2 = 0$ theo chu trình Carnot gồm hai đường đẳng nhiệt ($T = \text{const}$) và hai đường đoạn nhiệt ($S = \text{const}$). Trên hình 32.1 biểu diễn chu trình Carnot trong hệ trục T – S.

Theo nguyên lí II, đối với chu trình thuận nghịch ta có :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0$$

Nhưng vì $\Delta S_{12} = \frac{Q}{T}$, $\Delta S_{23} = 0$ (đoạn nhiệt) $\Delta S_{34} = 0$ (theo định lí Nernst), $\Delta S_{41} = 0$ (đoạn nhiệt), do đó $Q/T = 0$, mặc dầu $Q \neq 0$. Sự mâu thuẫn này chứng tỏ rằng giả thiết lúc đầu là không chấp nhận được, nghĩa là không thể đạt được nhiệt độ không tuyệt đối.



Hình 32–1.
Chu trình Carnot biểu diễn trên hệ tọa độ T – S

Hệ quả này của định lí Nernst thường được gọi là nguyên lí III và cũng có thể được phát biểu như sau : "không thể có động cơ vĩnh cửu loại III", nghĩa là động cơ làm việc giữa một nguồn nóng và một nguồn lạnh ở nhiệt độ không tuyệt đối.

4. Sự suy biến của khí lí tưởng. Entropi của khí lí tưởng có thể tính theo hệ thức :

$$S = C_v \ln T + R \ln V + S_o \qquad (32.5)$$

nhận được khi áp dụng phương trình PV = RT đối với khí lí tưởng (xem hệ thức (16.5), chương III). Biểu thức này không phù hợp với định lí Nernst, vì khi $T \to 0$, $S \to -\infty$ (chứ không phải $S \to 0$). Sự mâu thuẫn này chứng tỏ rằng hệ thức (32.5) và phương trình PV = RT không áp dụng cho khí lí tưởng khi $T \to 0$. Sự sai lệch của khí lí tưởng khỏi định luật PV = RT khi $T \to 0$ được gọi là sự suy biến. Dựa vào thống kê lượng tử ta có thể chứng minh được rằng sự suy biến đó có thực, mặc dù xảy ra ở nhiệt độ rất thấp (nhiệt độ suy biến của khí bôdôn lí tưởng bằng 1 K).

§33. ỨNG DỤNG CỦA NGUYÊN LÍ III

1. Tính entropi tuyệt đối. Trong mục 16 ở chương III ta đã trình bày cách tính entropi tuyệt đối của những chất mà khi T = 0 K thì $S_o = 0$, nghĩa là tuân theo định đề Planck.

Đối với những khí không tuân theo định đề Planck thì hằng số entropi S_o cũng có thể tính được gián tiếp dựa vào định lí Nernst.

Thực vậy, ta hãy khảo sát trạng thái cân bằng giữa pha rắn và pha khí của một chất. Nếu kí hiệu μ_r và μ_k là hoá thế của pha rắn và pha khí ta sẽ có $\mu_r = \mu_k$.

Vì $\mu = U - TS + pV$, do đó đối với khí lí tưởng, áp dụng hệ thức (32.5) ta có :

$$\mu_K = U_k - T\,(C_{p.k} \ln T - R \ln P + S_o) + PV_k \qquad (33.1)$$

Đối với pha rắn ta có :

$$\mu_r = U_r - TS_r + PV_r \qquad (33.2)$$

Cân bằng hai phương trình (33.1) và (33.2) ta được :

$$RT \ln P = [U_r - U_k + P\,(V_r - V_k)] + C_p T \ln T - TS_r + TS_o \qquad (33.3)$$

Đối với chất rắn, theo định lí Nernst ta có :

$$S_r = \int_0^T \frac{C_{p,r}}{T}\, dT \qquad (33.4)$$

Số hạng trong dấu ngoặc vuông chính là nhiệt thăng hoa ($-\Delta H_{th}$) vì vậy từ (33.3) ta nhận được :

$$S_o = \frac{\Delta H_{th}}{T} - C_{p,k} \ln T + \int_0^T \frac{C_{p,r}}{T}\, dT + R \ln P \qquad (33.5)$$

Xác định bằng thực nghiệm các đại lượng $\Delta H_{t.h}$, C_p, P, T ta có thể tính được hằng số entropi S_o của chất khí.

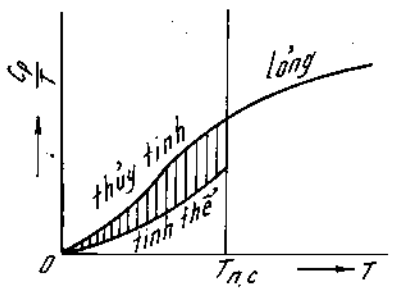
Đối với chất rắn không tuân theo định đề Planck ($S_o \neq 0$) thì hằng số entropi cũng có thể đánh giá được trong từng trường hợp cụ thể.

Ví dụ, đối với tinh thể CO, do sự định hướng khác nhau của các phân tử trong tinh thể nên $S_o \neq 0$. Nếu giả thiết mỗi phân tử CO có hai cách định hướng có xác suất như nhau trong tinh thể (ví dụ CO và OC) thì ở 0 K, N_o phân tử CO sẽ có 2^{N_o} cách sắp xếp khác nhau, như vậy theo công thức Boltzman ta có :

$S_o = k\ln\omega = k\ln 2^{N_o} = N_o k\ln 2 = R\ln 2 \backsim 1{,}4$ cal . K^{-}. mol^{-1}

Trong thực tế, đối với trường hợp này $S_o = 1{,}0$cal . K^{-}. mol^{-1} chứng tỏ sự sắp xếp của phân tử CO phần nào có trật tự hơn so với giả thiết trên. Đối với chất lỏng hóa rắn ở trạng thái thủy tinh (không kết tinh) thì đường cong $C_p/T = \varphi$ (T) không bị gián đoạn tại nhiệt độ nóng chảy (hình 33.1). Vì vậy trong những điều kiện như nhau, entropi của trạng thái thủy tinh lớn hơn entropi của tinh thể lí tưởng một đại lượng bằng :

$$S_o = \int_0^{T_{nc}} \left(\frac{C_{p,i}}{T} - \frac{C_{p,r}}{T} \right) dT + \frac{\Delta H_{nc}}{T_{nc}} \qquad (33.6)$$



Hình 33-1
Đồ thị C_p/T - T đối với các trạng thái lỏng, thủy tinh và tinh thể.

Tích phân trong phương trình này có giá trị bằng diện tích gạch chéo trên hình 33.1. Ví dụ về trường hợp này là etanol có $S_o = 2{,}6$ và glixerin có $S_o = 4{,}6$ cal.K^{-1}. mol^{-1}.

2. Tính hằng số cân bằng. Trong trường hợp chung, xuất phát từ các biểu thức (23.12) và (23.13) có thể tính được biến thiên thế đẳng áp, sau đó dựa vào các biểu thức (26.5) - (26.7) có thể tính được hằng số cân bằng.

a) Cân bằng trong hệ ngưng tụ. Nếu phản ứng xảy ra trong hệ ngưng tụ, khi mỗi chất đều tuân theo định lí nhiệt của Nernst thì hằng số tích phân trong phương trình (23.12) J = 0. Điều này có thể chứng minh như sau :

Theo định lí Nernst, khi $T \to 0$ thì $\Delta G_{T\to 0} = \Delta H_{T\to 0} = const$, nghĩa là không phụ thuộc nhiệt độ. Do đó $T \to 0$ phương trình (23.12) sẽ có dạng : $\Delta G_{T\to 0} = \Delta H_{T\to 0} = JT$

Hệ thức này chỉ có thể thỏa mãn đối với mọi $T \neq 0$ khi $T \to 0$ nếu chấp nhận J = 0. Thay J = 0 vào các hệ thức (23.19) ta dễ dàng tìm được biểu thức tính ΔG_T^o và K_p.

$$\Delta G_T^o = \Delta H_o^o - T\int_o^T \frac{dT}{T^2} \int_o^T \Delta C_p^o dT \qquad (33.7)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^o}{RT} = -\frac{\Delta H_o^o}{RT} + \frac{1}{R}\int_o^T \frac{dT}{T^2} \int_o^T \Delta C_p^o dT \qquad (33.8)$$

a) Cân bằng trong hệ khí. Định lí Nernst không áp dụng được trực tiếp cho các khí, do đó hằng số tích phân trong phương trình (23.12) $J \neq 0$. Tuy nhiên nếu sử dụng định lí Nernst một cách gián tiếp, ta có thể chứng minh được trong trường hợp này

$$J = -R\,\Delta j \qquad (33.9)$$

trong đó j là hằng số hóa học thực của các cấu tử phản ứng (hằng số tích phân trong phương trình (22.8). Ví dụ, với phản ứng (22.18).

$$\Delta j = \nu'_1 j'_1 + \nu'_2 j'_2 + \ldots - \nu_1 j_1 - \nu_2 j_2 - \ldots$$

Cách chứng minh hệ thức (33.9) như sau ;

Xét phản ứng khí đơn giản sau đây :

$$M_{(k)} = N_{(k)}$$

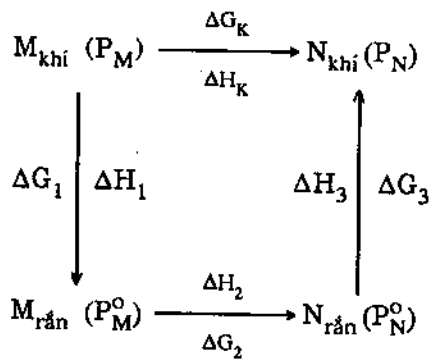
ở trạng thái cân bằng, ứng với áp suất cân bằng P_M và P_N

Chúng ta có thể tưởng tượng phản ứng được tiến hành bằng hai cách : hoặc trực tiếp trong pha khí, hoặc đi qua ba giai đoạn theo sơ đồ 33.2 sau đây :

1. Trước hết, $M_{khí}$ (có áp suất cân bằng P_M được chuyển đẳng nhiệt thành M rắn (có áp suất hơi bão hòa P_M^o). Quá trình này ứng với biến thiên ΔG_1 và ΔH_1,

2. Sau đó, M rắn phản ứng trong pha ngưng tụ thành $N_{rắn}$. Quá trình này, ứng với biến thiên ΔG_2 và ΔH_2.

3. Cuối cùng $N_{rắn}$ (có áp suất hơi bão hòa P_N^o) được chuyển đẳng nhiệt thành $N_{khí}$ (có áp suất cân bằng P_N). Quá trình này ứng với biến thiên ΔG_3 và ΔH_3.



Hình 33.2
Sơ đồ để tính hằng số cân bằng trong hệ khí

Vì ΔG và ΔH không phụ thuộc vào đường đi của quá trình, nên ta có thể viết :

$$\Delta H_k = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \qquad (33.10)$$

$$\Delta G_k = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 \qquad (33.11)$$

Đại lượng ΔG_2 của phản ứng trong pha rắn có thể tính được theo biểu thức (33.7) dựa vào định lí Nernst, còn ΔG_1 và ΔG_3 được tính như sau ;

Quá trình 1 chuyển $M_{khí} \rightarrow N_{rắn}$ có thể chia ra thành hai giai đoạn :

a) Nén đẳng nhiệt khí M có áp suất P_M thành khí M có áp suất hơi bão hòa P_M^o.

b) Ngưng tụ khí M ở áp suất P_M^o thành $M_{rắn}$ ở áp suất P_M^o. Do đó ta có :

$$\Delta G_1 = RT\ln(P_M^o / P_M) + P_M^o(V_{M,r} - V_{M,k}) \qquad (33.12)$$

Quá trình 3 chuyển $N_{rắn} \rightarrow N_{khí}$ cũng gồm hai giai đoạn :

a) Chuyển đẳng nhiệt $N_{rắn}$ ở áp suất P_N^o thành hơi bão hòa ở áp suất P_N^o.

b) Giãn nở đẳng nhiệt hơi từ áp suất P_N^o đến áp suất P_N. Do đó ta có :

$$\Delta G_3 = RT\ln(P_N / P_N^o) + P_N^o (V_{N,k} - V_{N,r}) \qquad (33.13)$$

Nếu bỏ qua thể tích $V_{rắn}$ so với $V_{khí}$ trong hai phương trình (33.12) và (33.13), đồng thời áp dụng phương trình trạng thái của khí lí tưởng, ta thu được :

$$\Delta G_1 = - RT + RT\ln \frac{P_M^o}{P_M} \qquad (33.14)$$

$$\Delta G_3 = + RT - RT\ln \frac{P_N^o}{P_N} \qquad (33.15)$$

Thay các giá trị ΔG_1 và ΔG_3 vào phương trình (33.11) ta thu được

$$\Delta G_K = \Delta G_2 + RT\ln\frac{P_M^o}{P_M} - RT\ln\frac{P_N^o}{P_N} = \Delta G_2 + RT\left(\ln\frac{P_M^o}{P_N^o} + \ln\frac{P_N}{P_M}\right) \quad (33.16)$$

Vì P_M và P_N là áp suất ở trạng thái cân bằng, nên $\frac{P_N}{P_M} = K_{p,k}$ và $\Delta G_k = 0$, do đó ta có :

$$\ln K_{p,k} = \frac{-\Delta G_2}{RT} + \ln\frac{P_N^o}{P_M^o} \quad (33.17)$$

Theo hệ thức (23.12) ta có : $\Delta G_2 = -T\int\frac{\Delta H_2}{T^2}dT$ (ở đây J = 0 với hệ ngưng tụ)

Theo hệ thức (22.18) ta có : $\ln P_M^o = \int\frac{\Delta H_{t,h,M}}{RT^2}dT + j_M$

và $$\ln P_N^o = \int\frac{\Delta H_{t,h,N}}{RT^2}dT + j_N$$

(Ở đây nhiệt thăng hoa $\Delta H_{t,h,M} = -\Delta H_1$, $\Delta H_{t,h,N} = \Delta H_3$, j_M và j_N – các hằng số hóa học của M và N). Thay vào biểu thức (33.17) ta được :

$$\ln K_{p,k} = \int\frac{\Delta H_2}{RT^2}dT + \int\frac{(\Delta H_3 + \Delta H_1)}{RT^2}dT + (j_N - j_M)$$

$$= \int\frac{\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_1}{RT^2}dT + \Delta j \quad (33.18)$$

vì $\Delta H_k = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ (xem 33.10)

nên ta có : $$\ln K_{p,k} = \int\frac{\Delta H_k}{RT^2} + \Delta j \quad (33.19)$$

Thay giá trị $\Delta H_{khí} = \Delta H_o + \int_o^T \Delta C_p\,dT$, ta thu được :

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_o}{RT} + \int_o^T\frac{dT}{RT^2}\int_o^T\Delta C_p\,dT + \Delta j \quad (33.20)$$

hoặc $$\ln K_p = -\frac{\Delta H_o}{4{,}575T} + \int_o^T\frac{dT}{4{,}575T^2}\int_o^T\Delta C_p\,dT + \frac{\Delta j}{2{,}303} \quad (33.21)$$

Nếu biểu diễn K_p qua ΔG_T^o chuẩn ta được :

$$\Delta G_T^o = -RT\ln K_p = \Delta H_o - \int_o^T\frac{dT}{T}\int_o^T\Delta C_p dT - RT\Delta j \quad (33.22)$$

So sánh hằng số tích phân ở hai biểu thức (33.22) và (23.13) ta có : $J = -R\,\Delta j$ là hệ thức (33.9) cần chứng minh.

Đại lượng j được gọi là *hằng số hóa học thực*, nó đặc trưng cho mỗi chất không phụ thuộc vào trạng thái và phản ứng mà chất đó tham gia. Hằng số hóa học j có thể xác định được bằng thực nghiệm dựa vào sự đo áp suất hơi bão hòa, hoặc tính theo lí thuyết thống kê.

Hằng số hóa học thực j là một đại lượng không có thứ nguyên. Hằng số hóa học thực j của một số khí thông thường được cho ở bảng 33.1.

Bảng 33.1

Hằng số hóa học thực của một số khí

Chất khí	j	
	Thực nghiệm	Lí thuyết
Ag	2,1	1,45
Al	0,79	0,81
Cu	1,00	1,11
Mg	0,47	0,49
Zn	1,21	1,135
Cl_2	1,65	1,347
H_2	-3,68	-3,357
CO_2	0,85	0,83
H_2O	-1,86	-1,775
NH_3	-1,50	-1,55
CH_4	-1,941	-1,90

Đối với các phản ứng dị thể, các công thức (33.19) - (33.22) vẫn áp dụng được, nhưng khi tính $\Delta j = \sum \nu j$ (cuối) - $\sum \nu j$ (đầu) ta chỉ kể đến các chất khí.

Ví dụ, đối với phản ứng :

$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

Ta có : $\Delta j = j_{CO_2} - J_{CO}$

Đối với phản ứng $CaCO_3 = CaO + CO_2$ ta có $\Delta j = j_{CO_2}$

Phương pháp tính hằng số cân bằng dựa vào hằng số hóa học hiện nay nhường chỗ cho một phương pháp tương đương nhưng thuận tiện hơn, đó là phương pháp entropi tuyệt đối.

HÓA LÍ - TẬP I
Mã số: 7K139T5-DAI

In 1.500 cuốn, khổ 19 x 27 cm, tại Công ty in Thái Nguyên.
Số in: 1906. Số xuất bản: 1494/1-05.
In xong và nộp lưu chiểu Quí III năm 2005.

CÔNG TY CỔ PHẦN SÁCH ĐẠI HỌC - DẠY NGHỀ
HEVOBCO
Địa chỉ : 25 Hàn Thuyên, Hà Nội

TÌM ĐỌC CÁC GIÁO TRÌNH ĐẠI HỌC - MÔN HÓA HỌC
(NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC)

1. Hóa vô cơ (tập 1, 2, 3)	*Hoàng Nhâm*
2. Hóa Đại cương (tập 1, 2, 3)	*René DIDIER, (Vũ Đăng Độ dịch)*
3. Cơ sở lí thuyết Hóa học (Phần I : Cấu tạo chất) (Phần II : Nhiệt động hóa học, ...)	 *Nguyễn Đình Chi* *Nguyễn Hạnh*
4. Cơ sở lí thuyết các quá trình Hóa học	*Vũ Đăng Độ*
5. Hóa học các hợp chất dị vòng	*Nguyễn Minh Thảo*
6. Hóa lí (tập 1, 2, 3, 4)	*Trần Văn Nhân, Nguyễn Văn Tuế ...*
7. Ăn mòn và bảo vệ kim loại	*Nguyễn Văn Tuế*
8. Hóa đại cương (các trường đại học khối Nông - Lâm - Ngư)	*Nguyễn Văn Tấu, ...*
9. Phản ứng điện hóa và ứng dụng	*Trần Hiệp Hải*
10. Hóa học phân tích (Phần II : Phản ứng của ion trong dung dịch nước) (Phần III : Các phương pháp định lượng hóa học)	 *Nguyễn Tinh Dung*
11. Giáo trình Hóa lí (tập 1 : Cơ sở Nhiệt động lực học) (tập 2 : Nhiệt động lực học Hóa học)	 *Nguyễn Đình Huề*

Bạn đọc có thể tìm mua tại các Công ti Sách – Thiết bị trường học ở các địa phương hoặc các Cửa hàng sách của Nhà xuất bản Giáo dục:

*Tại Hà Nội : **25 Hàn Thuyên, 81 Trần Hưng Đạo, 187B Giảng Võ, 23 Tràng Tiền.***

*Tại Đà Nẵng : **15 Nguyễn Chí Thanh.***

*Tại Thành phố Hồ Chí Minh : **104 Mai Thị Lựu, Quận 1.***

8 934980 429389

Giá: 21.300 đ